TEMAS DE BIOQUIMICA

<u>TEMA I</u>: INTRODUCCION A LA BIOQUIMICA

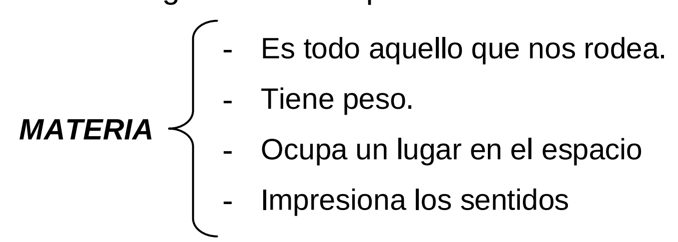
Generalidades

Concepto de materia, cuerpo, sustancia. Sustancia simple y compuesta. Definición de elemento químico. Símbolos. Clasificación de los elementos. Clasificación periódica de los elementos químicos. Fórmulas químicas. Valencia. Estructura del Átomo. Clasificación periódica y configuración electrónica. Teoría del octeto. Uniones químicas. Unión electrovalente o heteropolar. Unión covalente. Unión covalente coordinada. Uniones intermoleculares: fuerzas de Van der Waals. Puentes hidrógeno. Interacciones entre dipolos.

Concepto de materia: Para llegar al concepto de materia es necesario realizar una serie de experiencias.

a.- Para levantar una mesa se debe realizar un esfuerzo, lo mismo si se desea levantar una silla, un pizarrón, etc. “Siempre que se realiza un esfuerzo muscular significa que se está aplicando una fuerza”. ¿ Para qué ?. Para vencer un peso. <u>*Conclusión*</u>: Todos los objetos que nos rodean tienen peso.
b.- Si en un vaso lleno de agua se coloca una cuchara, se observa que el agua se derrama. <u>*Conclusión*</u>: Todos los objetos ocupan un lugar en el espacio.
c.- Los objetos se pueden tocar, algunos gustar, etc. <u>*Conclusión*</u>: Todos los objetos impresionan los sentidos.

Es decir que independientemente de su forma, color, uso, etc. Todos los objetos tienen algo en común que se denomina:



La materia existe en tres estados físicos fundamentales:

a.- <u>***Gas***</u>: es una materia cuya forma y volumen es infinitamente variable. Ej.: con el mismo peso de gas puede llenarse una pequeña caja o un enorme balón.
b.- <u>***Líquido***</u>: es una materia cuya forma es infinitamente variable, adaptándose a la forma del recipiente que lo contiene.
c.- <u>***Sólido***</u>: es una materia cuya forma permanece constante.

A la materia que tenemos que manejar puede asignarse uno de estos tres

"estados de agregación".

Concepto de cuerpo: Para definir un cuerpo es fundamental indicar su forma, porque si ésta desaparece origina otro u otros cuerpos. Ej.: si destrozo una botella, los fragmentos serán cualquier otro cuerpo menos una botella.

O sea que: CUERPO es una porción limitada de materia.

Concepto de sustancia: Existen diferentes clases de materia que le dan a los cuerpos propiedades particulares. Ej.: si tengo tres cuerpos esféricos; uno de vidrio, otro de cobre, otro de plomo; tienen en común su forma pero se diferencian por su color y su peso. Estas distintas clases de materia se llaman:

SUSTANCIA*:* Para definirla no es necesario indicar su forma porque si destruyo, por ejemplo, el cuerpo esférico de vidrio, cada uno de los trozos sigue teniendo las propiedades del vidrio. Es decir que se ha destruido el cuerpo pero no la sustancia.

Luego:

"SUSTANCIA es la calidad de materia que constituye un cuerpo".

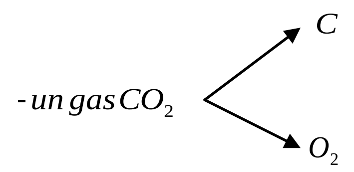
Sustancias simples y compuestas: Existen dos clases de sustancias.

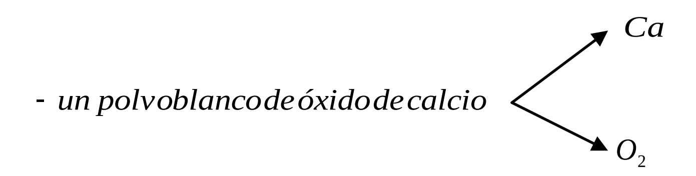
a.- las que se descomponen en otras más sencillas;
b.- las que no se descomponen.

Las primeras se conocen como:

- sustancias compuestas
- compuestos químicos o combinaciones

Las segundas que no pueden descomponerse se llaman sustancias simples. Puede suceder que una sustancia compuesta no se descomponga directamente en sustancias simples, pero siempre se llega a éstas. Por ej.: si calentamos lo suficiente un trozo de mármol pulverizado obtenemos:





C, O_2 y Ca son sustancias simples por lo tanto no pueden descomponerse.

¿Por qué ocurre esto? Porque sus moléculas están formadas por una sola clase de átomos.

En cambio las sustancias compuestas se descomponen porque sus moléculas están formadas por átomos de diferente naturaleza.

Elemento químico: Elemento químico es el componente presente en todas las sustancias simples.

Hasta principios del año 1.969 se conocían 104 elementos químicos; de ellos 98 son aceptados internacionalmente,

Símbolos: Para simplificar la escritura de los elementos químicos se utilizan letras que se denominan símbolos. Luego:

"Símbolo de un elemento es la abreviatura admitida para representarlo"

Esta notación considera el nombre latino o griego latinizado de los elementos químicos y se lo representa por su primera letra mayúscula.

Ejemplos:

ELEMENTO	NOMBRE LATINO O GRIEGO LAT.	SIMBOLO
Hidrógeno	Hydrogenium	H
Potasio	Kalium	K
Azufre	Sulphur	S

En los casos de elementos químicos con la misma letra inicial se utiliza una segunda letra diferencial que no siempre es la segunda de su nombre. La primera se escribe con mayúscula y la segunda con minúscula.

Ejemplos:

carbono	carbonium	C
cobre	cuprum	Cu
cadmio	cadmiun	Cd

Clasificación de los elementos

Los elementos se pueden clasificar en:

- Metales
- No metales
- Metaloides
- Elementos inertes, gases raros o gases nobles

Metales: Estos elementos presentan las propiedades generales siguientes:

- Poseen brillo metálico
- Son buenos conductores del calor y de la electricidad
- Sólidos a la temperatura de 20º C, con excepción del mercurio (Hg) que es líquido.

No metales: Estos elementos tienen los caracteres generales siguientes:

- Carecen de brillo metálico
- Malos conductores del calor y electricidad
- Algunos son sólidos (yodo, carbono, azufre, etc.); líquidos (bromo) y gaseosos (oxígeno, hidrógeno, nitrógeno, cloro, etc.)

Metaloides: Estos elementos tienen algunas propiedades metálicas y otras no metálicas. De los 104 elementos conocidos, sólo 5 son metaloides: boro, silicio, germanio, arsénico y antimonio.

Elementos inertes, gases raros o gases nobles: Se presentan sólo en estado libre como monoatómicos. Son muy inertes y no forman generalmente sustancias compuestas, es decir, no se combinan con facilidad con otros átomos.

Clasificación periódica de los elementos Químicos

El químico ruso Dimitri Mendeléiev en el año 1.869, dispuso los elementos en un sistema ordenado llamado "sistema periódico de los elementos".
Mendeléiev descubrió una relación importante entre los pesos atómicos de los elementos y sus propiedades físicas y químicas y los clasificó según sus pesos atómicos crecientes. Distribuidos así, los elementos forman filas horizontales que se denominan períodos. Las columnas verticales se denominan grupos. Cada grupo, a su vez, se divide en dos subgrupos, que se designan habitualmente como A y B. Resumiendo las características de esta tabla tenemos que:

1. Los elementos del primer grupo tienen carácter metálico.
2. Ese carácter disminuye del primero al séptimo grupo.
3. Las valencias máximas de los elementos crecen del primero al último grupo.
4. El punto de fusión de los elementos aumenta del primero al cuarto grupo y a partir de ese grupo disminuye hasta el séptimo.
5. Los elementos de cada grupo tienen comportamiento semejante.

Pero esta clasificación de Mendeléiev es incompleta y adolecía de defectos.

Clasificación periódica moderna

El descubrimiento de nuevos elementos, la inclusión de los gases nobles o raros (helio, argón, neón, kriptón y radón) hizo necesaria la estructuración nueva de la tabla.

En esta clasificación se comienza por el hidrógeno. Se adiciona un grupo completo de seis elementos llamados gases nobles o inertes como grupo cero. La tabla queda con ocho columnas o grupos (columnas verticales), y un grupo cero y siete períodos (filas horizontales). El ordenamiento actual de los elementos de la tabla periódica se basó no en el peso atómico, sino en el número atómico.

Ventajas de esta clasificación

1. ***Ajuste de pesos atómicos***: permitió el cálculo y ajuste de pesos atómicos;
2. ***Propiedades de los elementos***: permitió prever las propiedades de elementos;
3. ***Constantes físicas***: con el uso de la tabla se logró ajustar diversas constantes físicas como la densidad, el punto de fusión, etc.
4. ***Estructura electrónica***: permitió establecer una relación entre la ubicación de los elementos en la tabla y su estructura electrónica.

Fórmulas químicas

Por medio del símbolo se puede representar un átomo de cualquier elemento.

Pero, si se tiene en cuenta que una molécula está formada por una agrupación de átomos, se debe combinar de tal manera los símbolos para que expresen no sólo los átomos que forman la molécula sino también su número.

Esta representación se llama fórmula química de un compuesto.

Ej.: se quiere escribir la fórmula química del agua cuya molécula está formada por dos átomos de hidrógeno y una de oxígeno. Se coloca como subíndice la cantidad de átomos que forman esa molécula.

$$H_2O$$

Las fórmulas más empleadas en química son:

a.- ***Fórmulas brutas o moleculares***: Son las que se indican sólo la calidad y cantidad de átomos que forman una molécula de una sustancia. Ej.:

H_2O ➔ Agua NH_3 ➔ amoníaco

b.- ***Fórmulas desarrolladas***: En ellas se indican la forma en que se unen entre sí los átomos que constituyen la molécula. Ej.:



Valencia

Es el poder o capacidad de combinación de un elemento químico con respecto a otro, tomado como unidad.

Se dice que el elemento cloro, por ejemplo, tiene una valencia o capacidad de combinación igual a uno, porque con el elemento hidrógeno (tomado como referencia) se combina átomo a átomo. HCl

El oxígeno se comporta como bivalente, pues un átomo de oxígeno se combina con dos átomos de hidrógeno, para formar agua.

Con el concepto de valencia se está en condiciones de representar, mediante fórmulas desarrolladas, la unión química o ligadura entre los átomos.

Valencia de algunos elementos

METALES

- I
  - Litio (Li)
  - Plata (Ag)
  - Potasio (K)
  - Sodio (Na)
- I . II
  - Cobre (Cu)
  - Mercurio (Hg)
- I . III
  - Oro (Au)
- II
  - Bario (Ba)
  - Berilio (Be)
  - Cadmio (Cd)
  - Calcio (Ca)
  - Estroncio (Sr)
  - Magnesio (Mg)
  - Zinc (Zn)
- I I. III
  - Cobalto (Co)
  - Hierro (Fe)
  - Niquel (Ni)
- III
  - Aluminio (Al)
  - Boro (B)
- III, V
  - Bismuto

NO METALES

- I
  - Fluor (F)
  - Hidrógeno (H)
- I . III V . VII
  - Bromo (Br)
  - Cloro (Cl)
  - Iodo (I)
- III . V
  - Antimonio (Sb)
  - Arsénico (As)
  - Fósforo (P)
  - Nitrógeno (N)
- II
  - Oxígeno (O)
- II . IV. VI
  - Azufre (S)
  - Selenio (Se)
  - Telurio (Te)
- IV
  - Carbono (C)
  - Silicio (Si)

Existen ciertos compuestos que pueden actuar como metal y como no metal, estos compuestos se denominan Anfóteros, ejemplos:

- ❖ Cromo: Valencia II, III (Metal), VI (No Metal).
- ❖ Manganeso: Valencia II, IV (Metal), V, VI (No metal).
- ❖ Molibdeno: Valencia III, IV (Metal), V, VI (No metal).

Estructura del átomo

El átomo es la menor porción de materia que constituye una molécula.

Está formado por partículas más pequeñas cargadas eléctricamente con una estructura similar al sistema solar.

Un *núcleo* semejante al sol y alrededor una serie de partículas llamadas *electrones* (semejantes a los planetas) distribuidas en órbitas.

a.- El núcleo posee casi toda la masa del átomo, pues la de los electrones es prácticamente despreciable.

Las partículas que componen el núcleo son los protones y los neutrones.

Los protones se simbolizan así:

$$ {}_{1}^{1}H $$

El 1 superior indica que ésa es su masa y el 1 inferior señala que cada protón posee una unidad positiva de carga. "El protón posee una masa igual a 1 y una carga positiva también igual a 1".

Los neutrones se representan así:

$$ {}_{0}^{1}h $$

Esto indica que la masa del neutrón es 1 y su carga eléctrica es nula. "El neutrón posee masa, pero su carga eléctrica es nula".

b.- El electrón es una partícula cuya masa es muy pequeña; es $\frac{1}{1836}$ de la masa del protón. Es decir que 1836 electrones juntos poseen una masa igual a la del protón.

La carga del electrón es negativa. Como el átomo es neutro, cada átomo posee tantos electrones como protones. El número de cargas positivas nucleares corresponden al número de orden en la tabla periódica que a su vez corresponde al número de electrones.

La clasificación periódica y la configuración electrónica

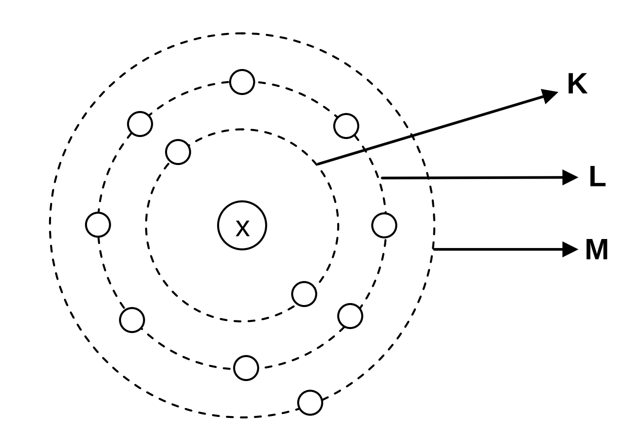
Según Bohr el núcleo atómico se halla rodeado por órbitas concéntricas recorridas por electrones.

La distancia núcleo-electrón varía; y dicha distancia constituye un nivel energético.

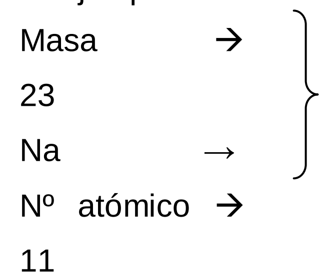
Un átomo puede poseer hasta un máximo de siete niveles energéticos que se designan de adentro haría afuera con los números n=1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 a los que se llaman números cuánticos principales o con las letras K-L-M-N-O-P-Q.

Con estos conocimientos y observando la tabla periódica deducir:

1º.- ***El número de órbitas ó niveles de energía*** de un átomo es igual al *número del periodo* en el que se halla en la tabla. Por ejemplo: el sodio se halla en el tercer período y su átomo posee tres órbitas.



2º.- ***En la órbita externa o de valencia***, el átomo posee tantos electrones como sea el número de grupo. Así, todos los elementos ubicados en el primer grupo de la tabla tienen átomos con 1 electrón en la órbita externa; los ubicados en el segundo grupo tienen 2 electrones en la órbita externa y así sucesivamente.
Ejemplo:



- 3º período: 3 orbitas de electrones
- 1º grupo: órbita externa con 1 electrón
- nº atómico 11: nº total de electrones distribuidos en 3 órbitas.

nº de órbitas	→ nº del periodo
Órbita externa o de valencia nº de e^-	→ nº del grupo
Siempre en orbita externa	→ octeto

3º.- ***Al aumentar*** en uno el número atómico de un átomo, se obtiene el que le sigue en la tabla periódica.

4º.- ***Este electrón*** se ubica en la órbita más externa o en una nueva según se halle el elemento, en el mismo período que el anterior o en el siguiente.

5º.- ***Al final*** de cada período se llega a un gas raro o noble que posee una órbita externa de 8 electrones a la que se denomina órbita completa u octeto completo.

6º.- ***El helio*** es el único gas raro que posee en su órbita externa y única dos electrones.

Teoría del octeto

Como los gases raros no presentan compuestos y tienen poca afinidad; se consideró que el anillo externo con 8 electrones es la configuración más estable de los átomos.

Lewis en 1.956 introdujo esta teoría llamada del octeto electrónico: “Los átomos al reaccionar entre sí tienden a completar la estructura del gas noble más próximo en la tabla periódica. O bien: todos los átomos tienen tendencia a adquirir la estructura electrónica del gas noble más próximo a ellos”.

La clasificación periódica y el carácter metálico no metálico de los elementos: Según la teoría del octeto, si observamos los elementos de los grupos 1 y 7 de la tabla en su configuración electrónica y comparamos a ésta con la de cada gas noble, podemos deducir:

GRUPO I	ORBITAS DE ELECTRONES
Li	2-1
Na	2-8-1
K	2-8-8-1
Rb	2-8-18-8-1
Cs	2-8-18-18-8-1
Fr	2-8-18-32-18-8-1
GRUPO VII	**ORBITAS DE ELECTRONES**
F	2-7
Cl	2-8-7
Br	2-8-18-7
I	2-8-18-18-7

GASES RAROS	ORBITAS DE ELECTRONES
Ne	2-8
Ar	2-8-8
Kr	2-8-18-8
Xe	2-8-18-18-8
Rn	2-8-18-32-18-8

1.- A todos los elementos del grupo I les es más fácil perder el único electrón de su capa externa que ganar siete.

$$Na \xrightarrow{-1\ e} Na^{+}$$ (catión sodio) electropositivo

2.- Análogamente, a los elementos ubicados en los grupos II y III de la tabla les resulta más factible ceder 2 o 3 electrones para quedar con una órbita externa de 8 electrones que adquirir 6 o 5. Así el Mg (2-8-2) si cede 2 electrones se asemeja al Neón (2-8).

$$Mg \xrightarrow{-2\ e} Mg^{++}$$ (catión electropositivo)

3.- Un átomo que cedió electrones presenta carácter electropositivo, pues predominan las cargas del núcleo y se denomina ión electropositivo o catión. Estas características presentan los elementos del grupo I, II y III de la tabla.

4.- A todos los átomos de los elementos de los grupos V, VI y VII les es más fácil adquirir electrones para completar su octeto que ceder 5, 6 o 7 electrones.

5.- Un átomo que adquiere electrones presenta carácter electronegativo pues predominan las cargas electrónicas sobre las positivas del núcleo y se denomina ión electronegativo o anión. Esta propiedad la poseen los elementos de los grupos V, VI y VII.

6.- Como el carácter electropositivo es propio de los metales, a la propiedad del átomo de un elemento de perder electrones convirtiéndose en ión electropositivo se denomina carácter metálico.

7.- Análogamente, la propiedad de un átomo de un elemento de adquirir electrones, se denomina carácter no metálico.

8.- Los elementos del IV grupo entre los que se hallan el carbono y el silicio poseen en su órbita de valencia 4 electrones. Por eso pueden adquirir 4 electrones o cederlos para completar su octeto y asemejarse al gas noble más próximo. En estos elementos están equilibrados ambos caracteres (electropositivo y electronegativo) por lo que se denomina carácter anfótero. Como el radio atómico disminuye dentro de un mismo período del I al VII grupo, la acción atractiva del núcleo sobre los electrones aumenta. Por eso es más fácil ceder su electrón al sodio (I) que al Mg (II) y éste que al Al (III). Análogamente, dentro de cada grupo crece el radio atómico con el período y por eso aumenta la facilidad para ceder electrones.

Radio atómico: Es la distancia comprendida entre el centro del núcleo de un átomo y su órbita externa.

Distribución de los electrones: Cada nivel principal n= 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 de energía posee a su vez subniveles de energía. Estos subniveles se designan con las letras S, P, d, f.

El primer nivel K no posee subniveles y tiene un máximo de dos electrones.

$Capa K \quad 1s \} - 2\, electrones$

$$Capa\ L \quad (2\ subcapas) \begin{Bmatrix} 2s - 2\, electrones \\ 2p - 6\, electrones \end{Bmatrix} \quad 8\ electrones$$

$$Capa\ M \quad (3\ subcapas) \begin{Bmatrix} 3s - 2\, electrones \\ 3p - 6\, electrones \\ 3d - 10\, electrones \end{Bmatrix} \quad 18\ electrones$$

$$Capa\ N \quad (4\ subcapas) \begin{Bmatrix} 4s - 2\, electrones \\ 4p - 6\, electrones \\ 4d - 10\, electrones \\ 4f - 14\ electrones \end{Bmatrix} \quad 32\ electrones$$

El número máximo de electrones en un nivel energético es igual a $2n^2$ siendo n el número cuántico principal. O sea que para los cinco primeros niveles energéticos se tiene:

1º nivel ……………………. $2\,(1)^1 = 2e$

2º nivel ……………………. $2\,(2)^2 = 8e$

3º nivel ……………………. $2(3)^2 = 18e$

4º nivel ……………………. $2(4)^2 = 32e$

5º nivel ……………………. $2(5)^2 = 50e$

El llenado de los subniveles por electrones se realiza de acuerdo a la siguiente regla: "Para cada orbital o subnivel energético se puebla primero cada suborbital con un solo electrón antes que comience el llenado con dos".

Ejemplos:

Elemento	**Configuración eléctrica**	**Representación gráfica**
7^N	$1S^2\ 2S^2\ 2p^3$	1 s: ↑↓; 2 s: ↑↓; 2 p: ↑ / ↑ / ↑
5^B	$1S^2\ 2S^2\ 2p^1$	1 s: ↑↓; 2 s: ↑↓; 2 p: ↑ / /
8°	$1S^2\ 2S^2\ 2p^4$	1 s: ↑↓; 2 s: ↑↓; 2 p: ↑↓ / ↑ / ↑
9^F	$1S^2\ 2S^2\ 2p^5$	1 s: ↑↓; 2 s: ↑↓; 2 p: ↑↓ / ↑↓ / ↑

UNIONES QUÍMICAS

Unión electrovalente iónica o héteropolar

Todos los elementos que tienen un número de electrones vecinos a ocho, tienden a adquirir otros, para formar un octeto más estable.

Ejemplo:

Un átomo de flúor (F)

Nº atómico = 9   K= 2e   L = 7 e

Tiene tendencia a aceptar un protón adquiriendo la configuración del gas noble. Al aceptar un electrón se carga negativamente y es llamado electronegativo. Del mismo modo los elementos que tienen pocos electrones, tienden a perderlos para formar una capa externa de ocho. Al perder un electrón se carga positivamente y es llamado electropositivo.

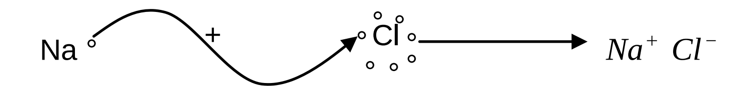
Ejemplo: Litio - Sodio

Na → Nº atómico= 11   K= 2   L=8

- 1 e = $Na^+ \cong$ Neón

Es decir que los átomos al perder o ganar electrones adquieren cargas eléctricas (positivas o negativas) y se trasforman en iones.

Por este motivo a esta unión se la llama "*unión iónica*" cuando se unen un átomo de cloro con uno de sodio aparece entre ambos átomos, transformados en iones, *una fuerza electrostática* que los mantiene unidos formando una molécula de cloruro de sodio.



Esta unión se denomina *electrovalente*.
Como cada ión que forma la molécula posee diferente carga eléctrica también se la llama *heteropolar*.

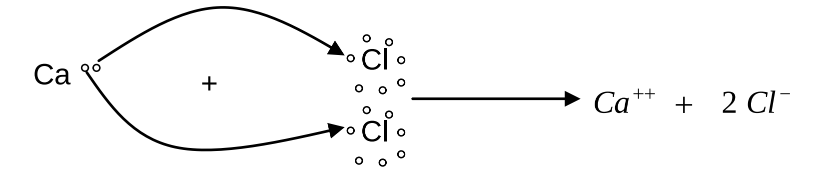
En la formación de compuestos electrovalentes hay una transferencia o pasaje de electrones del elemento electropositivo o metálico (en este caso el sodio) al elemento electronegativo (en esta reacción el cloro). Es necesario que haya igualdad entre los electrones ganados y los perdidos.

Cuando el metal que se combina pertenece al segundo grupo de la tabla periódica posee en su órbita de valencia dos electrones, como sucede con el calcio.

El átomo de este elemento cede, al combinarse, dos electrones para formar el catión calcio.

$$Ca \xrightarrow{-2e} Ca^{++}$$

Son precisos dos átomos de cloro para adquirir esos dos electrones, uno cada uno, y formar dos iones cloro restableciendo el equilibrio.



Los compuestos electrovalentes se caracterizan por:

- Poseer elevado punto de fusión.
- Poseer elevado punto de ebullición.
- Presentar estructura cristalina iónica.
- Ser soluble en agua y poco solubles o insolubles en compuestos orgánicos.
- Al estar disueltos en agua la atracción electrostática entre sus iones se hace más débil y se disocian haciéndose conductores de la corriente eléctrica.
- Esta unión es propia de sales, ácidos y bases.

Por eso es la unión característica de los compuestos de la química llamada inorgánica.

<u>Unión covalente</u>

Estudiando los compuestos químicos se observó que las fuerzas que mantienen unidos a los átomos en las moléculas no siempre son de naturaleza electrostática. Existe otro tipo de unión en la cual los átomos que se combinan para formar moléculas, lo hacen mediante un par o doblete electrónico formado por la contribución de un electrón por átomo. El caso más simple es el del hidrógeno. Cuando dos átomos de hidrógeno se unen y forman una molécula biatómica cada uno contribuye con su electrón en la formación del par electrónico

H º + H º ⟶ H $\overset{o}{\underset{o}{}}$ H

Adquiere así cada átomo la configuración del helio. Ninguno de los dos átomos logra posesión completa de ambos electrones.

En el caso del cloro cuando dos átomos, al encontrarse, forman una molécula, cada uno de ellos comparte los dos electrones del doblete, de manera que los átomos completan su octeto

oo Cl × + × Cl oo ⟶ oo Cl ×× Cl oo

Las cruces indican los electrones del <u>*par*</u> o <u>*doblete* electrónico</u>. Cada uno de los electrones del doblete poseen “spin” o giro electrónico opuesto y ello origina momentos magnéticos contrarios que con su atracción mantienen unidos a los átomos. Para formar un enlace covalente un átomo debe poseer un orbital desapareado, es decir, con un sólo electrón. Los dos electrones del doblete se

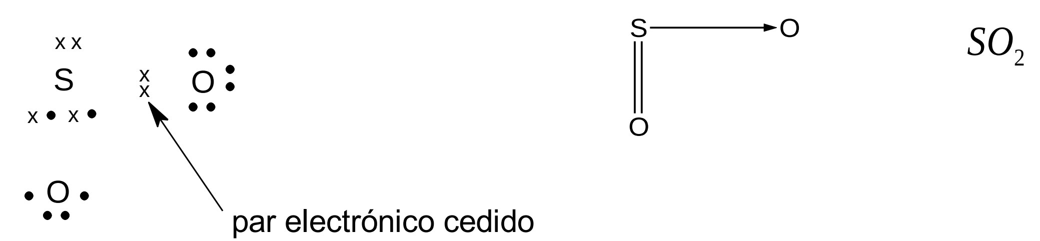
aparean y completan el orbital. Como el par electrónico es compartido por igual por los átomos que se unen, la molécula resultante no presenta diferencias eléctricas y por eso se denomina *no polar u homopolar*.

Los compuestos covalentes, no polares u homopolares presentan las siguientes propiedades:

- Poseen bajo punto de fusión.
- Bajo punto de ebullición.
- Los átomos se mantienen unidos como tales, es decir, no se transforman en iones.
- Son solubles en líquidos orgánicos.
- La unión covalente es la más generalizada entre los compuestos de la química orgánica.

Unión covalente coordinada

Es una variante de la anterior. Se presenta cuando en lugar de contribuir cada átomo con un electrón para formar el doblete o par electrónico es un solo átomo quien completa el octeto del otro aportando el par de electrones. Este par cedido por uno de los átomos es compartido por ambos.



El átomo que contribuye con sus dos electrones se denomina átomo dador y el que los recibe, aceptor. La acción coordinativa se simboliza con una flecha. La punta se dirige hacia el átomo aceptor. En este ejemplo, el azufre se une a un átomo de oxígeno por covalencia, indicada por el doble trazo y a otro átomo por covalencia coordinada indicado por la flecha.

Otro ejemplo:

SO_3

Uniones intermoleculares

Los mecanismos de las posibles uniones entre moléculas adquieren un gran interés, principalmente cuando se trata de moléculas de gran tamaño, como es el caso de las proteínas. Estas interuniones explican, por una parte, la estructura tridimensional de la propia macromolécula, y por otra parte, la posibilidad de su interacción con otras formas altamente específicas, como ocurre en los anticuerpos y en las enzimas.

Estas fuerzas de unión intermolecular pueden ser de cuatro tipos:

1. Fuerzas de Van der Waals
2. Formación de puentes hidrógeno
3. Interacciones entre dipolos
4. Atracciones electrostáticas entre grupos funcionales con carga positiva o negativa.

Fundamentalmente, todas ellas, son de tipo electrostático (por lo tanto débiles) a diferencia de las de covalencia, que constituyen la gran mayoría de las uniones interatómicas intramoleculares.

Para nuestro estudio nos interesa específicamente la 1 y 2.

Fuerza de Van der Waals: Se producen cuando dos átomos correspondientes a distintas moléculas se encuentran lo suficientemente próximos para que el campo eléctrico producido por el giro de los electrones de uno de ellos induzca la polarización en sentido contrario de los del otro, produciendo un efecto electromagnético de atracción.

Puentes de hidrógeno: Se forman cuando dos átomos suficientemente electronegativos, unido uno de ellos a un átomo de hidrógeno, se encuentran lo bastante próximos entre sí para que este átomo de hidrógeno sea atraído por el otro, produciéndose el efecto final de que dicho átomo de hidrógeno es compartido por ambos. Este efecto se produce, por ejemplo entre el grupo CO y el NH de dos polipéptidos.

$$>C=O__________H-N<$$

Formaciones de este tipo desempeñan un gran papel en la estructura de las proteínas y de los ácidos nucleicos.

TEMA II - SOLUCIONES

Definición. Soluto y solvente. Solución diluida, concentrada, saturada, sobresaturada. Peso atómico absoluto y relativo. Peso molecular absoluto y relativo. Átomo/gramo. Molécula gramo o mol. Soluciones valoradas: molaridad, normalidad.

Para hablar de soluciones daremos un concepto bastante somero de sistemas homogéneos y heterogéneos.

Sistema: Definimos como sistema al objeto de que está directamente bajo nuestra atención, aquello que es motivo de nuestro estudio. Cuando estudiamos un sistema y lo observamos, podemos distinguir dos grandes clases de sistemas:

- Sistemas homogéneos
- Sistemas heterogéneos

Un sistema formado por granos de hierro y granos de cal observados a simple vista, nos permite ver que las dos sustancias presentan propiedades diferentes. Entre las dos existen superficies que limitan las distintas porciones, que se denominan superficies de discontinuidad. Cuando sucede esto en un sistema, cuando hay diferentes sustancias separadas por superficies de discontinuidad, decimos que se trata de un sistema heterogéneo.

Sistemas heterogéneos

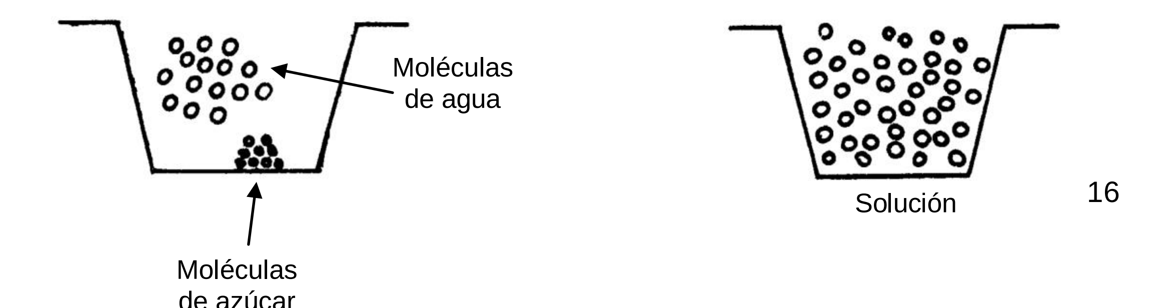
Son aquellos sistemas en los cuales existe más de una sustancia y se observan superficies de discontinuidad que limitan partículas de diferentes propiedades. Cuando se trata de un sistema heterogéneo en el que existen conjuntamente por lo menos dos sustancias distintas que conservan cada una de ellas sus propiedades y que pueden ser separadas por medios mecánicos o físicos, constituyen lo que conocemos con el nombre de *mezclas*. Pueden haber mezclas de sólidos entre sí, de sólidos con líquidos, de líquidos entre sí, de líquidos con gases, de sólidos con gases.

Sistemas homogéneos

Son aquellos sistemas que tienen las mismas propiedades en todos sus puntos. Es decir son sistemas sin superficie de discontinuidad. Si el sistema está constituido por una sola sustancia, este sistema homogéneo es una *sustancia pura*. Si está constituido por dos o más, este sistema homogéneo recibe el nombre de *solución*. Para poder definir y diferenciar si un sistema homogéneo es una sustancia pura o una solución, se aplican métodos de fraccionamiento. Todo sistema homogéneo que se puede fraccionar es una solución. Todo sistema homogéneo que no se puede fraccionar es una sustancia pura.

Definición de solución

Es un sistema homogéneo formado por dos o más sustancias puras (líquida, sólida o gaseosa).



Soluto: Es la sustancia que se disuelve (o sea el azúcar) y es la que se encuentra en menor proporción.

Solvente: Es la sustancia que disuelve al soluto y se encuentra en mayor proporción.

Ejemplos:

a.- Disolver: 10 cm^3 de alcohol(*soluto*) en 90 cm^3 de agua(*solvente*)

b.- Disolver: 10 cm^3 de agua(*soluto*) en 90 cm^3 de alcohol(*solvente*)

Solución diluida: Es aquélla que contiene solamente una pequeña cantidad de soluto en relación a la cantidad de disolventes. Ejemplo: solución de NaCl al 5%

Solución concentrada: Es aquélla que contiene una cantidad menor de soluto que la solución saturada pero con valores próximos a ella.

Solución saturada: Es aquélla que a una determinada temperatura, no admite más soluto. Ejemplo: si a 100 gr de agua a T= 20º C y P= 760 mm, agregamos cloruro de sodio observamos que se disuelve hasta cierto punto pasado el cual se deposita en el fondo sin disolverse.

Solución sobresaturada: Es aquélla que contiene mayor proporción de soluto que la saturada a la misma temperatura.

Peso atómico absoluto: Átomo es la menor porción de materia capaz de combinarse. Al peso de cada átomo lo designamos como *peso atómico*. Si se pudiera separar cada átomo y pesarlo obtenemos el *peso atómico absoluto*. Esta magnitud es extremadamente pequeña y su empleo en cálculos produce muchos inconvenientes; por esta razón Berzelius y Hass, muchos años después, fueron lo que establecieron el peso atómico por comparación, es decir, asignando al átomo de un elemento un valor arbitrario y relacionando el peso de los demás elementos con esa unidad. Es decir, que a la molécula de O_2 se le otorgó un valor de 32. Como es biatómica a cada átomo le corresponde un valor de 16. De acuerdo con esto:

Peso atómico relativo: De un elemento es el número abstracto que expresa la relación entre el peso de un átomo de ese elemento y la 1/16 del peso de un átomo de oxígeno. Ejemplo: el peso atómico del S= 32. Esto significa que el átomo de S pesa 32 veces más que la 1/16 del átomo de O_2, pero sin que ello implique una idea sobre el peso real del átomo de S.

Átomo gramo: Se llama átomo gramo de un elemento al peso atómico relativo de ese elemento expresado en gramos.

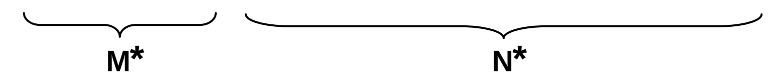
Peso molecular absoluto: Al peso molecular absoluto se lo define como el peso de una molécula de una sustancia. Conociendo la fórmula de una sustancia simple o compuesta, se calcula su peso molecular sumando los pesos atómicos de los átomos. Si bien se denomina peso molecular, es sólo un número sin dimensiones, es decir, sin unidad que lo exprese.

Peso molecular relativo: Se lo define como la relación entre el peso de la molécula de una sustancia y el peso de la molécula de otra sustancia tomada como referencia. (Se considera 1/32 del peso de la molécula de O_2)

¿Cómo se lo determina?

a). Se pesa un volumen determinado de gas, por ej. un litro, cuyo peso molecular (M) queremos determinar:

Peso 1 lt gas = peso 1 molécula gas x Nº de moléculas que hay en 1 lt. de gas.



M*   **N***

Peso 1 litro gas = ①

b). Se pesa un volumen igual de un gas tipo, por ej. el oxígeno:

Peso de 1 litro de O_2 = $M^{'} \times n^{'}$ ②

c). Dividimos ① y ②miembro a miembro:

$$\frac{\text{Peso de un litro de gas}}{\text{Peso de un litro de O}_2} = \frac{M^{*} \times n^{*}}{M^{'} \times n^{'}}$$

d). Existe un principio que dice que es igual el número de moléculas que hay en volúmenes iguales de diferentes gases.

$$\frac{\text{Peso de un litro de gas}}{\text{Peso de un litro de O}_2} \overset{\backslash}{\underset{\backslash}{=}} \frac{M^{*} \times n^{*}}{M^{'} \times n^{'}}$$

e). Para expresar pesos moleculares relativos se le asigna a uno de ellos un valor arbitrario; en la práctica al oxígeno se le asigna un valor $M^{'} = 32$, luego:

$$\frac{\text{Peso de un litro de gas}}{\text{Peso de un litro de O}_2} = \frac{M^{*}}{32} \quad \text{de donde}$$

$$\boxed{M^{*} = 32 \times \frac{\text{Peso de un litro de gas}}{\text{Peso de un litro de O}_2}}$$

Ej: Si un litro de O_2 en condiciones normales pesa 1,429 grs y 1 litro de N_2 en condiciones normales pesa 1,251 grs, el peso molecular relativo del N_2 es:

$$M^{*} = 32 \times \frac{1.251\ grs}{1.429\ grs} \ \therefore \ \boxed{M = 28.01}$$

O sea que el peso molecular relativo de una sustancia es 32 veces la relación entre el peso de la sustancia y el peso de un volumen igual de O_2.

Dicho en otros términos: El peso atómico y el peso molecular, relativo son números que indican cuantas veces más pesado es un átomo o una molécula que 1/16 partes de oxígeno o 1/32 partes de molécula de O_2.

<u>Molécula gramo o mol</u>: Se denomina mol de una sustancia al peso molecular relativo de la misma expresado en gramos.

Ejemplo:

SUSTANCIA	**PESO MOLECULAR**	**MOL RELATIVO**
Oxígeno	32	32 grs
Hidrógeno	2,016	2,016 grs
Agua	18,016	18,016 grs

TEMA III - FUNCIONES QUÍMICAS

Concepto de función química. Breves nociones de funciones más importantes de Química Inorgánica: óxidos ácidos - óxidos básicos - hidróxidos - ácidos - hidruros – sales: ácidas, básicas y neutras.
Funciones de Química Orgánica. Función hidrocarburo. El átomo de carbono dentro de la molécula del hidrocarburo. Carbono primario, secundario, terciario, cuaternario. Grupos funcionales oxigenados: función, alcohol, aldehído, cetona, ácido. Funciones obtenidas por la combinación de funciones oxigenadas: anhídrido, éter, éster. Funciones nitrogenadas: amina y anida, nitrilo. Funciones distintas en una misma molécula: hidroxiácidos, aminoácidos. Compuestos alicíclicos, aromáticos, heterocíclicos.

Existen sustancias químicas que tienen algunas características análogas y que se agrupan para realizar más fácilmente su estudio.

O = As (OH)(OH)(OH)   O = Sb (OH)(OH)(OH)

Además tienen propiedades comunes que hace pensar que pueden considerarse como agrupación de sustancias.

A estos grupos los designamos como funciones químicas.

Función química: Es el conjunto de propiedades químicas que corresponden a todo un grupo de sustancias.

Son funciones químicas inorgánicas:

- óxidos ácidos
- óxidos básicos
- hidróxidos
- ácidos
- hidruros
- sales

Óxidos: Se dividen en:

a.- óxidos ácidos (o anhídridos)

b.- óxidos básicos (u óxidos)

Óxidos básicos: Son los compuestos formados por la combinación de un elemento metálico con el oxígeno.

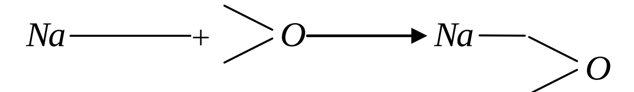
Metal + O_2 = óxido básico

Óxidos de metales monovalentes: Supongamos que el metal es el sodio (Na).

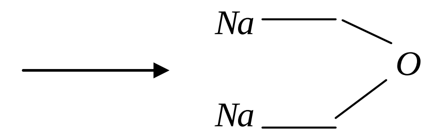
Sodio (Na) + O_2 = óxido de sodio

Cuando se escribe la fórmula de un óxido se debe tener en cuenta no sólo que está formado por metal + O_2 sino también considerar la valencia de ambos.

Como una de las valencias queda libre colocamos otro átomo de Na porque en todos los compuestos químicos, las valencias deben estar saturadas.



La fórmula global es: Na_2O



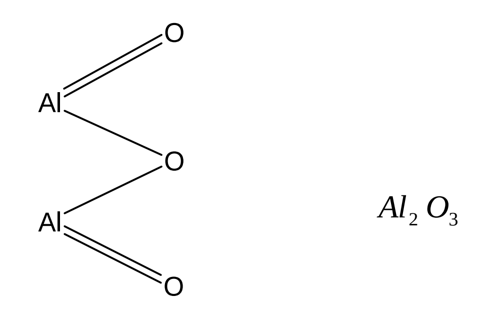
Un método que se emplea corrientemente para escribir las fórmulas globales es intercambiar los números que corresponden a sus valencias. Ejemplo: $Na_2\ O_1$

Óxidos de metales bivalentes: En estos óxidos el metal posee la misma valencia que el 0_2, por eso se combinan átomo a átomo.



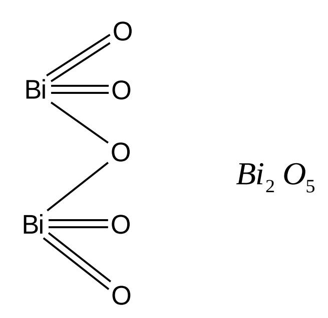
En igual forma se obtienen las fórmulas de todos los óxidos de los elementos metálicos bivalentes: Zn, Mg, Cd, etc.

Óxidos de metales trivalentes: Como queda libre una valencia del aluminio, es decir, que tiene una valencia impar, se escribe otro átomo de aluminio y con un átomo de O_2 como puente completamos la fórmula desarrolladas.

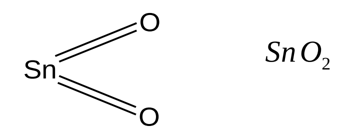


$Al_2\ O_3$

Óxidos de metales pentavalentes:



<u>Óxidos de metales con valencia cuatro</u>:



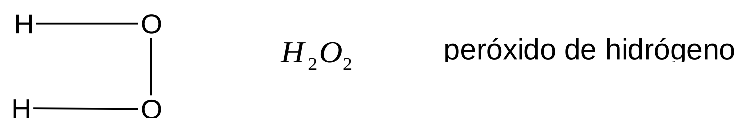
<u>Nomenclatura</u>

a.- ***Metal que actúa con una sola valencia***: el óxido se nombra con la palabra óxido seguida del nombre del metal. O bien anteponiendo la palabra "monóxido" al nombre del metal.
Ejemplo: Na_2O → óxido de sodio o monóxido de sodio

b.- ***Metal que actúa con dos valencias***: el menos oxigenado se nombra con el nombre del metal terminado con el sufijo *oso* y el más oxigenado con el sufijo *ico*.
Ejemplo: Fe (valencia 2 y 3) → FeO óxido ferroso ; Fe_2O_3 óxido férrico

c.- ***Bióxidos***: cuando el óxido está constituido por un átomo de metal y dos de oxígeno.
Ejemplo: PbO_2 → bióxido de plomo

d.- ***Peróxidos***: en la molécula del óxido hay dos átomos de oxígeno y uno de metal, pero los dos átomos de oxígeno intercambia valencias entre sí.
Ejemplo:



e.- ***Sesquióxidos***: La molécula está constituida por dos átomos de metal y tres de oxígeno.
Ejemplo: Al_2O_3 → sesquióxido de aluminio
Sesqui es un sufijo que significa uno y medio o sea: el óxido tiene por cada átomo de metal uno y medio átomo de oxígeno.

<u>Óxidos ácidos o anhídridos</u>: Se llaman así a los compuestos que resultan de combinar un no metal con el oxígeno.
Ejemplos:

No metal monovalente = Cl_2O	anhídrido hipocloroso o monóxido de cloro
No metal trivalente = P_2O_3	anhídrido fosforoso o trióxido de fósforo
No metal tetravalente = CO_2	anhídrido carbónico o dióxido de carbono
No metal pentavalente = N_2O_5	anhídrido nítrico o pentóxido de nitrógeno
No metal hexavalente = SO_3	anhídrido sulfúrico o trióxido de azufre
No metal heptavalente = Cl_2O_7	anhídrido perclórico

Nomenclatura:

a.- Si el no metal posee una sola valencia el compuesto se denomina "anhídrido" y a continuación se coloca el nombre del no metal con el sufijo *ico*.
Ejemplo: CO_2 → anhídrido carbónico o dióxido de carbono

b.- Cuando el no metal posee dos valencias diferentes uno de los anhídridos (el menos oxigenado) se nombra haciendo terminar el nombre del no metal con el sufijo *oso*, el otro anhídrido (el más oxigenado) se nombra haciendo terminar al no metal en el sufijo *ico*.
Ejemplo:
N_2O_3 → anhídrido nitroso (N con valencia 3) o trióxido de nitrógeno
N_2O_5 → anhídrido nítrico (N valencia 5) o pentóxido de nitrógeno

c.- Cuando el no metal posee cuatro valencias diferentes, por ejemplo el cloro (1-3-5-7) sus anhídridos se nombran según se indica en los ejemplos.

1: Cl_2O	anhídrido hipocloroso (o monóxido de cloro)
3: Cl_2O_3	anhídrido cloroso (o trióxido de cloro)
5: Cl_2O_5	anhídrido clórico (o pentóxido de cloro)
7: Cl_2O_7	anhídrido perclórico (o heptóxido de cloro)

Ajuste de ecuaciones químicas: Se indicará el procedimiento a seguir para alcanzar el equilibrio de las ecuaciones, es decir, lograr que los átomos del primer miembro de la ecuación se hallen en el segundo en igual número.

1º.- Se escriben los elementos que forman el óxido en el primer miembro y la fórmula correcta del óxido en el segundo miembro.

$$\underbrace{Na \quad + \quad O}_{\text{elementos que forman el óxido}} \longrightarrow \underbrace{Na_2O}_{\text{fórmula correcta del óxido}}$$

h

2º.- Se igualan el número de átomos del primero al segundo miembro.

$$2Na \quad + \quad O \longrightarrow Na_2O$$

3º.- Se le dá la notación molecular, recordando que la molécula de oxígeno es biatómica (O_2) y la de sodio, monoatómica (Na).

Al colocar O_2 en lugar de "O" duplicamos el número de átomos de oxígeno por lo tanto debemos duplicar el número de átomos de Na y de Na_2O .

Otros ejemplos: $4Na \quad + \quad O_2 \longrightarrow 2Na_2O$

Divalentes:	$_{II}Ca + O_2 = CaO$ $2Ca + O_2 = 2CaO$ $_{II}Mg + O_2 = MgO$ $2Mg + O_2 = 2MgO$
Trivalentes:	$_{III}Al + O_2 = Al_2O_3$ $2Al + 3O_2 = Al_2O_3$ $4Al + 3O_2 = 2Al_2O_3$
Heptavalentes:	$Cl + O_2 = Cl_2O_7$ $2Cl + 7O_2 = Cl_2O_7$ $4Cl + 7O_2 = 2Cl_2O_7$

Reacciones de los óxidos con el agua: Los óxidos ácidos y los óxidos básicos reaccionan con el agua. Los óxidos al reaccionar con el agua dan ácidos oxigenados o simplemente ácidos. Los óxidos básicos al reaccionar con el agua dan hidróxidos o bases.

A. **Ácidos:** Los ácidos se dividen en dos grupos:

a.- ***Hidrácidos***: resultan de la combinación entre el hidrógeno y un no metal con su menor valencia. Se forma entre la unión del hidrógeno con el grupo VII y el azufre, es decir, que en la molécula de los hidrácidos no hay átomos de oxígeno. Se nombran con la palabra ácido seguida por la palabra que se obtiene añadiendo al nombre del no metal el sufijo *hídrico*. Ejemplos:

HCl = ácido clorhídrico

HF = ácido fluorhídrico

H_2S = ácido sulfhídrico

Oxácidos: resultan de la combinación de un óxido ácido o anhídrido con agua. Oxido ácido + agua = oxácido. Poseen en su molécula uno o más átomos de oxígeno. El elemento que siempre está presente en la molécula de los ácidos es el hidrógeno. Veremos algunos casos posibles:

$\underbrace{CO_2 + H_2O}_{\text{anhídrido carbónico}} \rightarrow \underbrace{H_2CO_3}_{\text{ácido carbónico}}$	
$\underbrace{SO_3 + H_2O}_{\text{anhídrido sulfúrico}} \rightarrow \underbrace{H_2SO_4}_{\text{ácido sulfúrico}}$	$\underbrace{SO_2 + H_2O}_{\text{anhídrido sulfuroso}} \rightarrow \underbrace{H_2SO_3}_{\text{ácido sulfuroso}}$
$\underbrace{Cl_2O_3 + H_2O}_{\text{anhídrido cloroso}} \rightarrow \underbrace{2HClO_2}_{\text{ácido cloroso}}$	$\underbrace{Cl_2O + H_2O}_{\text{anhídrido hipocloroso}} \rightarrow \underbrace{2HClO}_{\text{ácido hipocloroso}}$
$\underbrace{Cl_2O_7 + H_2O}_{\text{anhídrido perclórico}} \rightarrow \underbrace{2HClO_4}_{\text{ácido perclórico}}$	$\underbrace{Cl_2O_5 + H_2O}_{\text{anhídrido clórico}} \rightarrow \underbrace{2HClO_3}_{\text{ácido clórico}}$
$\underbrace{N_2O_5 + H_2O}_{\text{anhídrido nítrico}} \rightarrow \underbrace{2HNO_3}_{\text{ácido nítrico}}$	$\underbrace{N_2O_3 + H_2O}_{\text{anhídrido nitroso}} \rightarrow \underbrace{2HNO_2}_{\text{ácido nitroso}}$

Los oxácidos se nombran con la palabra ácido seguida por la misma palabra que designa al anhídrido que lo generó.

Fórmula desarrollada de los oxácidos

Para interpretar estas fórmulas explicaremos que se entiende por radical.

En química se llama radical a un átomo o grupos de átomos que no se halla libre, y que al unirse a algún elemento le confiere propiedades características de ese radical.

Los radicales son tan estables que intervienen sin alterarse en muchas reacciones.
Si a la molécula del agua se le quita un átomo de hidrógeno queda un radical llamado *oxhidrilo* con una valencia no saturada que se lo representa como OH.

O–H, O–H (Agua) O–H, O– (radical oxidrilo)

Agua radical oxidrilo

Vamos a desarrollar la fórmula del ácido nitroso (HNO_2). Pero antes debemos decir que:
"En todo ácido inorgánico hay tantos radicales oxidrilos como átomos de hidrógeno tenga la molécula del ácido".
En el caso del ácido nitroso hay un átomo de hidrógeno, por consiguiente, hay un radical oxidrilo.

O═N—OH (el N_2 actúa con valencia 3

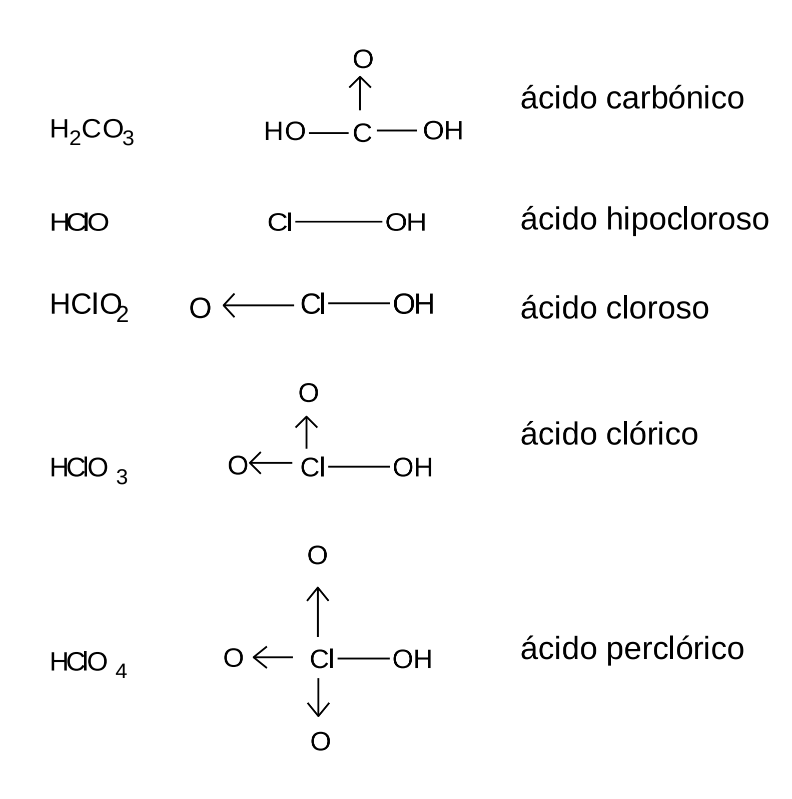
En forma similar se procede con el ácido nítrico.

HNO_3 O═N(═O)—OH (el N_2 actúa con valencia 5)

Otros ejemplos:

H_2SO_3 HO—S(→O)—OH ácido sulfuroso

H_2SO_4 HO—S(→O)(→O)—OH ácido sulfúrico



RADICALES

OH^- oxidrilo

$O_2^=$ peróxido

NH_4^+ amonio

NO_3^- nitrato

NO_2^- nitrito

HCO_3^- bicarbonato

$CO_3^=$ carbonato

$PO_4^=$ fosfato

$SO_4^=$ sulfato

HSO_4^- bisulfato

SO_3^- sulfito

HSO_3^- bisulfito

B. **Hidróxidos/Bases:**

Oxido básico + agua → hidróxido o base

En la fórmula de hidróxido debemos recordar que hay tantos radicales oxidrilos como valencia tenga el metal

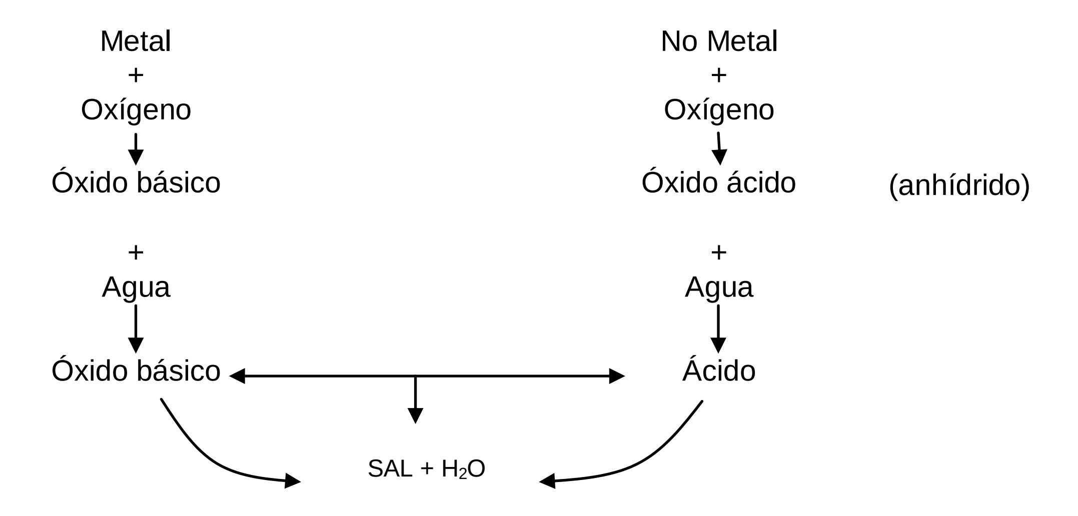
Ejemplo:

$$\underset{\substack{\text{el potasio es} \\ \text{monovalente}}}{\overset{K}{\downarrow}} \quad OH \ \text{(hidróxido de potasio)}$$

Nomenclatura: El nombre de los hidróxidos es igual al del óxido que lo origina.

Na_2O (óxido de sodio)	$NaOH$ (hidróxido de sodio)
$Fe\,O$ (óxido ferroso)	$Fe\,(OH)_2$ (hidróxido ferroso)

Resumiendo lo tratado se obtiene:



Sales

Hidróxido + ácido → sal + agua

a.- ***Sales de hidrácidos***:

1.- Se designan cambiando la terminación hídrico del ácido por “uro” y añadiendo luego el nombre del metal.

$$\underbrace{HCl + Na\,OH}_{\text{ácido clorhídrico}} \longrightarrow \underbrace{Na\,Cl + H_2O}_{\text{cloruro de sodio}}$$

$$\underbrace{2HCl}_{\text{ácido clorhídrico}} + \underbrace{Ca(OH)_2}_{\text{hidróxido de calcio}} \longrightarrow \underbrace{CaCl_2 + 2H_2O}_{\text{cloruro de calcio}}$$

2.- Al reaccionar un ácido con una base el metal de la base reemplaza a los hidrógenos del ácido.

$$3HCl + Al(OH)_3 \longrightarrow AlCl_3 + 3H_2O$$

b.- ***Sales de los oxácidos***:

1.- Las sales que provienen de ácidos terminados en *oso* cambian este sufijo por *ito*; y las que provienen de ácidos terminados en *ico* cambian este sufijo por *ato*.

$$\underbrace{HNO_2 + KOH}_{\text{ácido nitroso}} \longrightarrow \underbrace{KNO_2 + H_2O}_{\text{nitrito de potasio}}$$

2.-

$$\underbrace{2HClO + Ca(OH)_2}_{\textit{ácido hipocloroso}} \longrightarrow \underbrace{Ca(ClO)_2 + 2H_2O}_{\textit{hipoclorito de calcio}}$$

$$\underbrace{H_2CO_3 + Mg(OH)_2}_{\text{Ácido carbonico}} \longrightarrow \underbrace{MgCO_3 + 2H_2O}_{\text{carbonato de magnesio}}$$

3.-

$$\underbrace{3H_2SO_4 + 2Al(OH)_3}_{\text{ácido sulfúrico}} \longrightarrow \underbrace{Al_2(SO_4)_3 + 6H_2O}_{\text{sulfato de aluminio}}$$

<u>Ácidos poliprótico</u>

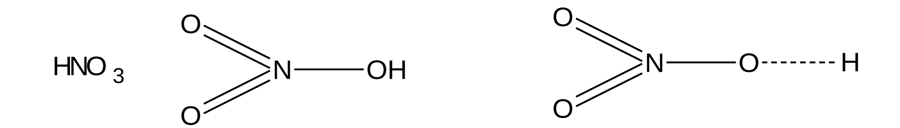
Se emplea esta expresión y también la de ácidos poliácidos para designar aquellos ácidos que pueden reemplazar más de un átomo de hidrógeno por átomos de metal cuando forman sales. El ácido sulfúrico, por ejemplo, es un ácido diprótico pues es capaz de separar dos átomos de hidrógeno para sustituirlos por átomos de metal.

H_2SO_4 HO — S(→O)(→O) — OH ⟶ H---O — S(→O)(→O) — O---H

El ácido fosfórico es un ácido triprótico pues es capaz de separar tres átomos de hidrógeno.

H_3PO_4 O = P(OH)(OH)(OH) O = P(O---H)(O---H)(O---H)

En cambio el ácido nítrico es un ácido monoprótico pues posee un solo átomo de hidrógeno reemplazable.



Sales Ácidas, Básicas Y Neutras

Las sales que hasta ahora hemos visto se llaman neutras. En estos casos todos los átomos de hidrógeno del ácido han sido reemplazados por átomos del metal de la base.
En ciertos casos la reacción puede ser parcial y entonces quedan átomos de hidrógeno del ácido sin reemplazar.

1.- Reacción de un poliácido o ácido poliprótico (varios átomos de H sustituidos por átomos de metal) con una base monoácida (un solo OH).

a.- La reacción puede ser total:

$$H_2SO_4 \quad + \quad 2NaOH \rightarrow \underbrace{Na_2SO_4 \quad + \quad 2H_2O}_{\text{sulfato neutro de sodio}}$$

En este caso los H del ácido fueron todos sustituidos por átomos de metal. La sal es neutra.

b.- Pero la reacción puede ser parcial:

$$H_2SO_4 \quad + \quad KOH \rightarrow \underbrace{KHSO_4 \quad + \quad H_2O}_{\substack{\text{sulfato ácido o} \\ \text{bisulfato de potasio}}}$$

En este caso el ácido diprótico (dos átomos de H sustituíbles) conserva átomos de H. La sal es ácida.

2.- Reacción de un ácido monoprótico (un sólo átomo de H) con una base poliácida (varios oxidrilos).

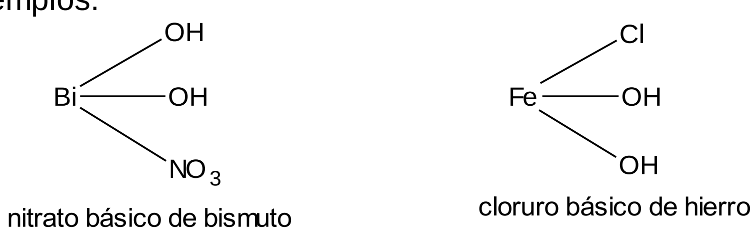
$$2HCl \quad + \quad Mg(OH)_2 \rightarrow MgCl_2 \quad + \quad 2H_2O$$

En este caso la reacción es total y la sal es neutra. Pero la reacción puede ser parcial.

$$HCl \quad + \quad Mg(OH)_2 \;\rightarrow\; \underbrace{MgOH\,Cl \quad + \quad H_2O}_{\text{cloruro básico de magnesio}}$$

La sal obtenida es básica.

Otros ejemplos:



FUNCIONES DE QUIMICA ORGANICA

La química orgánica es la parte de la química que estudia los compuestos del carbono.
Para conocer la estructura de dichos compuestos es necesario conocer su fórmula desarrollada.
Esto se fundamenta en propiedades características del elemento carbono:

- El átomo del carbono es tetravalente.
- Sus cuatro valencias son iguales.
- Los átomos de carbono se unen formando cadenas.

Analizando cada uno de estos puntos sabemos:

El átomo de carbono es tetravalente, es decir posee cuatro electrones de valencia que se hallan orientados hacia los vértices de un tetraedro cuyo centro lo ocupa el átomo de carbono.

Estos cuatro electrones pueden formar cuatro enlaces covalentes con otros tantos átomos de hidrógeno constituyendo la fórmula espacial tridimensional de un compuesto llamado metano.

Las cuatro valencias del carbono se hallan formando entre sí ángulos de 109º 28' y además, equidistan una de la otra. La proyección sobre un plano de la fórmula tetraédrica, determina una fórmula así:

H
ox
H x C x H
o o
ox
H

Fórmula electrónica

H
|
H—C—H
|
H

Fórmula estructural

CH_4 Metano

Fórmula molecular

Los guiones representan uniones covalentes entre el átomo de carbono y los átomos de hidrógeno.

Las cuatro valencias del carbono son iguales: si en una molécula de metano se reemplaza cualquiera de los átomos de hidrógeno por un átomo diferente, se obtiene siempre el mismo producto.

H
|
H—C—H + Cl_2 ⟶ H—C—Cl
|
H

ó

H
|
Cl—C—H
|
H

Cl
|
H—C—H
|
H

H
|
H—C—H
|
Cl

El átomo de cloro se ubica en lugar de cualquiera de los átomos de hidrógeno y se obtiene un solo derivado monosustituído. Esto indica que las cuatro valencias del carbono son iguales. Los átomos de carbono se unen formando cadenas: al unirse los átomos de carbono entre sí formando cadenas, constituyen el "esqueleto carbonado" de las moléculas de la inmensa variedad de compuestos orgánicos. El "esqueleto carbonado" de una molécula orgánica constituye su *función soporte*. Las uniones entre los átomos de carbono se pueden realizar de varias formas diferentes.

a. ***Por intermedio de una sola ligadura***: Estas uniones pueden dar lugar a cadenas lineales o ramificadas.

Lineal

Ramificada

En estas cadenas el átomo de carbono se denomina *primario;* cuando intercambia una ligadura con otro átomo de carbono; se denomina *secundario* cuando intercambia dos ligaduras con otros dos átomos de carbono; *terciario* cuando intercambia tres ligaduras con otros tres átomos de carbono y *cuaternario* cuando intercambia cuatro.

primario
secundario
primario

carbono terciario

carbono cuaternario

b. Por **medio de dos ligaduras o doble ligadura:**

c. **Por medio de tres ligaduras o triple ligadura:**

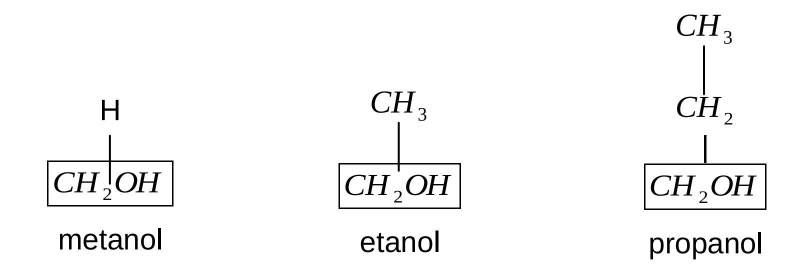
d. **Formando cadenas cerradas o ciclos:**

Las cadenas carbonadas representadas anteriormente se denominan abiertas o acíclicas. Pero las cadenas de carbono pueden cerrarse constituyendo *anillos*, *ciclos* o *cadenas cerradas*. Ejemplos:

Como se observa, en los ciclos, pueden existir también simples o dobles ligaduras.

Funciones de la química del carbono

Si, observamos la fórmula de las siguientes sustancias:



Podemos ver una semejanza en su estructura señalada con un recuadro. Estudiando, sus propiedades físicas y químicas se encuentran analogía en las mismas. A estos grupos de sustancias que teniendo analogía en la estructura molecular presentan semejanza en sus propiedades, las designamos con el nombre de *función química*.

Grupo funcional: es un átomo o grupo de átomos que al hallarse presente en la molécula de una sustancia le confiere a las mismas propiedades características.

Estudio de las funciones:

- **Función hidrocarburo**

Si en las cadenas carbonadas se ocupan las valencias libres de los átomos de carbono con átomos de hidrógeno obtenemos los hidrocarburos.

"Hidrocarburos son sustancias cuya molécula está constituida, solamente por átomos de carbono y de hidrógeno".

Los hidrocarburos se clasifican en dos grandes grupos:

I. ***Hidrocarburos de cadena abierta o acíclicos o alifáticos***: se llaman así a todos los hidrocarburos de cadena abierta. Se dividen en:

a.- Hidrocarburos saturados o alcanos: Los saturados o alcanos o parafinas, son aquellos hidrocarburos de cadena abierta cuyos átomos de carbono están unidos entre sí por ligaduras simples.

CH_4 metano C_2H_6 etano

1º.- El nombre de los alcanos termina en *ano*;

2º.- Los cuatro primeros tienen nombres particulares: metano, etano, propano y butano.

3º.- Del quinto en adelante se nombran con el prefijo que indica el número de carbonos y luego el sufijo *ano*: pentano, hexano, etc.

4º.- Luego se nombran indicando el número de carbonos: hidrocarburo saturado de 24 carbonos, etc.

Fórmula general de los hidrocarburos saturados

$$C_n H_{2n+2}$$

n = número de átomos de carbono de la cadena

$n = 2 \rightarrow C_2 H_{2 \bullet 2+2} = C_2 H_6$ etano

Los hidrocarburos no saturados acíclicos son aquellos donde, por lo menos, dos átomos de carbono se unen entre sí por doble o por triple ligadura. Según tengan átomos de carbono unidos por doble o triple ligadura se clasifican en:

1º.- etilénicos, olefínicos o alquenos;

2º.- acetilénicos o alquinos.

Los primeros son aquellos hidrocarburos no saturados donde dos átomos de carbono se unen entre sí por dos ligaduras.

$H_2C{=}CH_2$ eteno

$H_3C{-}CH{=}CH_2$ propeno

$H_3C{-}CH_2{-}CH{=}CH_2$ buteno

En la nomenclatura cambian el prefijo *ano* de los alcanos por el sufijo *eno*.
Así, de:

etano	eteno
propano	propeno
butano	buteno
pentano	penteno

Los segundos, o sea los acetilénicos o alquinos, son aquellos en los que dos átomos de carbono se hallan unidos por triple ligadura.

$HC{\equiv}CH$ etino

$H_3C{-}C{\equiv}CH$ propino

$H_3C{-}CH_2{-}C{\equiv}CH$ butino

Para nombrarlos se cambia el sufijo ano o eno de los hidrocarburos anteriores por el sufijo *ino*. Así:

Alcanos	**Alquenos**	**Alquinos**
etano	eteno	etino
propano	propeno	propino
butano	buteno	butino
pentano	penteno	pentino
hexano	hexeno	hexino

II. Hidrocarburos cíclicos

Se llaman así a todos los hidrocarburos donde los átomos de carbono en la molécula, se hallan formando un ciclo o anillo.

CH_2 / H_2C — CH_2
ciclo propano

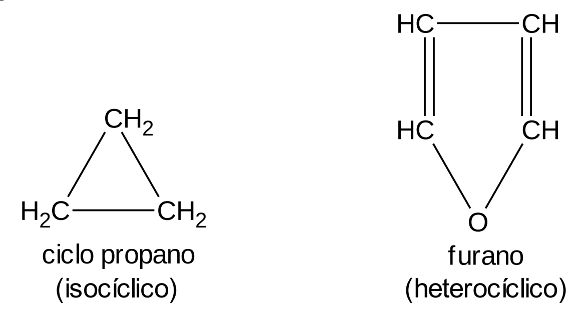
H_2C — CH_2 / H_2C — CH_2
ciclo butano

Se dividen a su vez en:

a. ***isocíclicos***: Los hidrocarburos isocíclicos son aquellos en los que los nudos del ciclo se hallan sólo ocupados por átomos de carbono. Ej. ciclo propano.

b. ***heterocíclicos***: Los hidrocarburos heterocíclicos son aquellos en los que los nudos del ciclo se hallan ocupados por átomos de carbono y por átomos de otros elementos. Ej. furano

Esta clasificación depende de que los nudos de los anillos se hallen, ocupados solamente por átomos de carbono o por átomos de otros elementos.



ciclo propano (isocíclico)
furano (heterocíclico)

Los hidrocarburos isocíclicos a su vez se dividen en:

a. ***Hidrocarburos ciclánicos o alicíclicos***: son aquellos hidrocarburos cíclicos en los cuales los átomos de carbono están unidos entre sí por una sola ligadura. Ej. ciclo propano, ciclo butano.

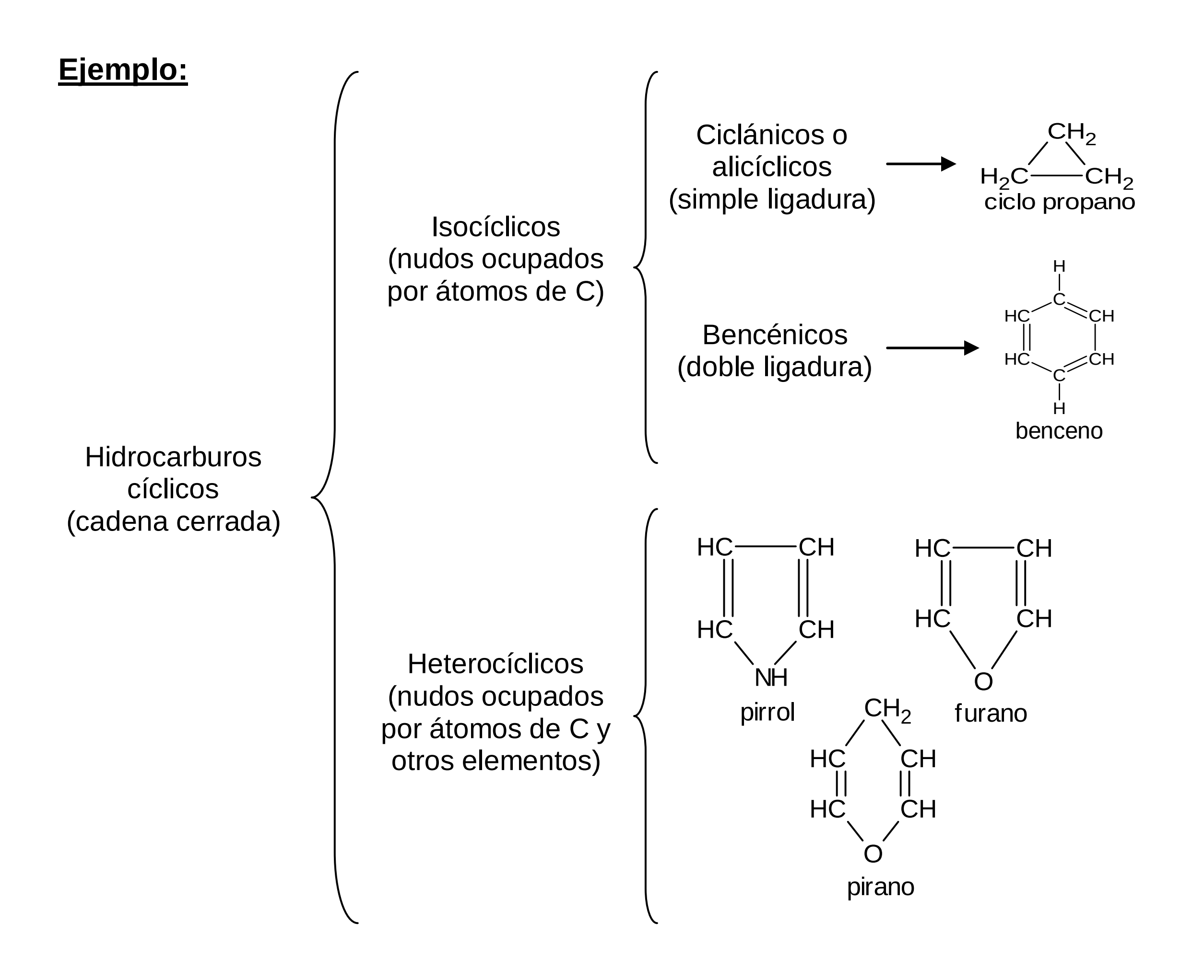
b. ***Hidrocarburos bencénicos o aromáticos***: son aquellos hidrocarburos isocíclicos donde entre los átomos de carbono se intercambian más de una valencia. El tipo de estos hidrocarburos es el benceno. Ejemplo:

H — C, HC, CH, HC, CH, C — H

Resumiendo:

- Hidrocarburos acíclicos o alifáticos (cadena abierta)
  - Saturados
    - Serie alcálica (simple ligadura) → Sustancia tipo: metano CH_4 (ano)
  - No Saturados
    - Serie etilénica (doble ligadura) → Sustancia tipo: etileno HC═CH (eno)
    - Serie acetilénica (triple ligadura) → Sustancia tipo: acetileno HC≡CH o etino (ino)

Ejemplo:



- **Funciones** **oxigenadas:** estas funciones se consideran como derivadas de los hidrocarburos en cuya molécula se ha sustituido uno o más átomos o grupos de átomos con oxígeno.

- **Función Alcohol**: Si en la fórmula de un hidrocarburo saturado sustituimos un átomo de hidrógeno de un carbono primario por un grupo oxidrilo obtenemos la fórmula de un alcohol primario.

CH_3-CH_3 (etano) $\quad$ CH_3-CH_2-OH (etanol) $\quad$ ó $\quad$ CH_3-H_2C-OH

etano $\quad$ etanol

El grupo funcional alcohol primario es: $-CH_2-OH$

Nomenclatura: para nombrar a los alcoholes se sigue las mismas reglas que para los alcanos respectivos, pero la terminación es ol.

etano	etanol
propano	propanol
butano	butanol
pentano	pentanol

Alcoholes secundarios: su fórmula se obtiene reemplazando un hidrógeno de un carbono secundario por un radical oxidrilo.

$CH_3-CH_2-CH_3$ (propano) $\quad$ $CH_3-CH(OH)-CH_3$ (propanol secundario) $\quad$ ó $\quad$ $CH_3-HC(OH)-CH_3$

propano $\quad$ propanol secundario

El grupo funcional alcohol secundario es: $>HC-OH$

Se nombran como los alcoholes primarios, agregando un número que indica la posición del grupo funcional alcohol.

Ej. propanol secundario o propanol - 2.

Si hay dos o más grupos funcionales alcohol se designan como dialcoholes, trialcoholes y en general polialcoholes, indicando la posición del grupo oxidrilo en la molécula.

H_2C-OH / $HC-OH$ / H_2C-OH

1-2-3 propanotriol

H_2C-OH / $HC-OH$ / CH_3

1-2 propanodiol

Recordar

H_2C-OH

grupo funcional alcohol primario

$HC-OH$

grupo funcional alcohol secundario

- **Función aldehído**: si reemplazamos dos átomos de hidrógeno ubicados sobre el mismo carbono primario de un hidrocarburo por un oxígeno.

obtenemos por pérdida de agua

aldehído

Si se oxida a la molécula de un alcohol primario y se le quita una molécula de agua, se obtiene un aldehído.

CH_3

+ [O]

obtenemos por pérdida de agua

El grupo funcional aldehído es:

$R-C(H)=O$

Ejemplos:

metanal

etanal

propanal

butanal

Nomenclatura: se nombran cambiando el sufijo *ol* del alcohol por el sufijo *al*.

- **Función cetona**: si reemplazamos los dos átomos de hidrógeno de carbono secundario de un hidrocarburo por dos grupos oxidrilos se forma un compuesto inestable que por pérdida de agua origina una cetona.

+ 2 OH

obtenemos

por pérdida de agua

Si oxidamos un alcohol secundario y le quitamos una molécula de agua, obtenemos una cetona.

+ O

obtenemos

por pérdida de agua

propanol -2

propanona

El grupo funcional es:

Este grupo se denomina carbonilo

Ejemplos:

$CH_3-CO-CH_3$
propanona

$CH_3-CO-CH_2-CH_3$
butanona

$CH_3-CH_2-CH_2-CO-CH_3$
pentanona 2

$CH_3-CH_2-CO-CH_2-CH_3$
pentanona 3

Nomenclatura: se cambia el sufijo *ol* del alcohol por el sufijo *ona*, añadiendo un número si es necesario.

Recordar:

(al)

grupo funcional aldehído
(en un carbono primario)

$C=O$ ona

grupo funcional cetona
(en un carbono secundario)

- **Función ácido**: si reemplazamos los 3 hidrógenos unidos a un carbono primario de un hidrocarburo por radicales oxidrilos, se forma un compuesto inestable que pierde agua.

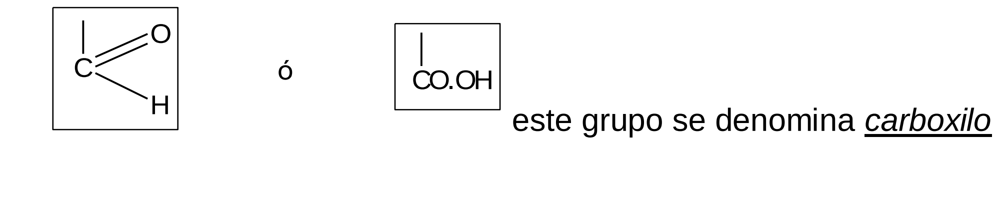
$CH_3-CH_2-CH_3$
propano

$CH_3-CH_2-C(OH)_3 \xrightarrow{-\ H_2O} CH_3-CH_2-COOH$
ácido propanoico

Si se oxida un aldehído se obtiene un ácido orgánico.

$HCHO \xrightarrow{+\ [O]} HCOOH$
metanal → metanoico

El grupo funcional ácido es:



este grupo se denomina *carboxilo*

Ejemplos:

metanoico	etanoico	propanoico	butanoico
$H-COOH$	CH_3-COOH	CH_3-CH_2-COOH	$CH_3-CH_2-CH_2-COOH$

Nomenclatura:
Se cambia la terminación al del aldehído respectivo por el sufijo *oico*.

Recordar:

a. El grupo funcional alcohol puede ubicarse en un carbono primario. secundario, terciario o cuaternario

b. El grupo cetónico sólo va ubicado en un carbono secundario, mientras que los grupos aldehídos y ácidos van ubicados, solamente en un átomo de carbono primario.

En átomo de carbono primario

$-CH_2OH$	$-CO.H$	$-COOH$
alcohol primario	aldehido	ácido

En átomo de carbono secundario

$-CH.OH-$	$-CO-$
alcohol secundario	cetona

- **Función sal**: Las sales orgánicas al igual que las inorgánicas, se pueden obtener combinando un ácido orgánico con un hidróxido.

$$HCOOH + NaOH \xrightarrow{-H_2O} HCOONa + H_2O$$

El hidrógeno del carboxilo del ácido se reemplaza por el átomo de metal de la base.

Nomenclatura: Se nombran cambiando la terminación *ico* del ácido por *ato*, seguido por el nombre del metal.

Radicales: Radical es un átomo o grupo de átomos que no existe en estado libre y que pasa sin modificarse de una reacción a otra, confiriéndole a los compuestos en los que se halla propiedades características.

En las moléculas orgánicas los radicales más usuales son:

a) Radicales alquílicos: resultan de quitar un átomo de hidrógeno a la molécula de un hidrocarburo saturado, quedando. una valencia libre. Ejemplos:

CH_4	$H_3C—$	$CH_3—CH_3$	$CH_3—H_2C—$
metano	metilo	etano	etilo

Nomenclatura: Se nombran cambiando el sufijo *ano* del alcano por el sufijo *ilo*.

Fórmula general: $C_n H_{2n} +1$

b) Radicales ácidos: Resultan de suprimir en la molécula de un ácido el H.

$HCOOH$	$HCOO—$
ácido metanoico	radical metanoico

Nomenclatura: se designa con el nombre del ácido cambiando de sufijo *oico* por *ilo*.

FUNCIONES OBTENIDAS POR COMBINACIÓN DE FUNCIONES OXIGENADAS

1.- ***Función éter***: Se obtienen por combinación de dos moléculas de alcohol con pérdida de una molécula de agua.

$$H_3C-OH + H_3C-OH \longrightarrow H_2O + H_3C-O-CH_3$$

metano-oxi-metano

O sea que el átomo de oxígeno está unido a dos radicales alquilos. En general su fórmula será:

R – O - R

Si los radicales alquílicos son iguales, el éter se llama *simple*; si son diferentes el éter se llama *mixto*. Ejemplos:

$H_3C-O-CH_3$ éter metílico o metano-oxi-metano

$H_3C-O-C_2H_5$ metano-oxi-etano

Nomenclatura: Se designan con el nombre de los hidrocarburos de donde provienen los alcoholes con la palabra *oxi* al medio. Si es un éter mixto se designa primero el hidrocarburo de menor número de carbonos. Ej.: metano-oxi-etano.

2.- ***Función anhídrido***: Resultan de la combinación de dos ácidos con pérdida de una molécula de agua.

$$CH_3-CO.OH + CH_3-CO.OH \xrightarrow{-H_2O} CH_3-CO-O-CO-CH_3$$

ácido etanoico

anhídrido etanoico

Nomenclatura: Se nombran anteponiendo la palabra anhídrido al nombre del ácido que lo originó. Si los ácidos son diferentes se nombra poniendo primero el de menor número de carbonos sin la terminación *oico*. Ejemplo: anhídrido metan etanoico

3.- ***Función éster***: Resultan de la combinación de una molécula de ácido con una molécula de alcohol con pérdida de una molécula de agua.

$CH_3-CO.OH + CH_3-CH_2-CH_2-OH \xrightarrow{-H_2O} CH_3-C(=O)-O-CH_2-CH_2-CH_3$

ácido etanoico — etanoato de propilo

Los ésteres también pueden resultar de la combinación de un ácido inorgánico con un alcohol.

$H-Cl + CH_3-CH_2-OH \longrightarrow H_2O + CH_3-CH_2-Cl$

cloruro de etilo

Nomenclatura: Se denominan como las sales orgánicas, cambiando la terminación *ico* del ácido por el sufijo *ato* y añadiendo luego el nombre del radical alquílico. Si proviene de un hidrácido se nombra como las sales de los mismos con la terminación *uro* seguida por el nombre del radical alquílico.

Funciones nitrogenadas

1.- ***Función amina***: resulta de la combinación de una molécula de amoníaco con una de alcohol, con pérdida de agua.

$NH_3 + CH_3-CH_2-OH \longrightarrow H_2O + CH_3-CH_2-NH_2$ ó $N(H)(H)(C_2H_5)$

amoníaco — etanol — etilamina

Estas aminas se denominan primarias.

CH_2-CH_3 / $N-CH_2-CH_3$ / H

amina secundaria

CH_2-CH_3 / $N-CH_2-CH_3$ / CH_2-CH_3

amina terciaria

Nomenclatura: Se nombran anteponiendo a la palabra amina el nombre del radical alquílico.

2.- ***Función amida***: Resultan de la combinación de una molécula de amoníaco con una de ácido con pérdida de agua.

$NH_3 + CH_3-COOH \longrightarrow H_2O + CH_3-CONH_2$ etanamida

También se puede escribir:

$NH_2-CO-CH_3$ como si un átomo de hidrógeno del amoníaco fuera reemplazado por radical ácido.

Nomenclatura: Se nombran añadiendo al nombre del hidrocarburo de donde proviene el ácido sin la última letra, la palabra amida.

3.- ***Nitrilos***: Provienen de la deshidratación de las amidas.

$CH_3-CONH_2 \longrightarrow CH_3-C\equiv N$

etanamida — etano nitrilo

O bien se forman por el reemplazo de tres hidrógenos de un carbono del hidrocarburo por un átomo de nitrógeno.

$CH_3-CH_3 \longrightarrow CH_3-C\equiv N$

El grupo funcional nitrilo es: $-C \equiv N$

Nomenclatura: llevan el nombre del alcano de donde provienen, seguido por la palabra nitrilo.

Funciones distintas en una misma molécula

En química orgánica hay sustancias que en su molécula pueden tener funciones químicas diferentes. Ejemplos:

$CH_2OH-CHO$

etanol-al

$CH_3-CHOH-COOH$

propanol-2-oico

$CH_3-C{=}O-COOH$

propanoico-ona

Nomenclatura:

a.- Se nombra en primer lugar el alcano originario. Ej. etano-propano, etc.

b.- Luego se añade las terminaciones de cada grupo funcional en este orden: alcohol, aldehído, cetona y ácido

c.- En caso de duda sobre la ubicación de una función se indica ésta con un número que señala el átomo de carbono respectivo.

TEMA IV: ISOMERIA

Definición de isomería. Clasificación de las sustancias isómeras. Isomería plana. Estereoisomería. Átomo de carbono asimétrico. Estereoisomería óptica. Estereoisomería geométrica.

Las fórmulas moleculares estudiadas en Química Inorgánica caracterizan a una sustancia. Así por ejemplo:

H_2O (agua)	HNO_3 (ácido nítrico)
H_2SO_4 (ácido sulfúrico)	$NaOH$ (Hidróxido de sodio)

Sin embargo en los compuestos orgánicos se encuentran con frecuencia sustancias distintas que tienen la misma fórmula global pero propiedades distintas, por ejemplo:

1.- $C_4H_8O_2$ (fórmula global)

Fórmulas desarrolladas:

CH_3 – CH_2 – CH_2 – COOH

ácido butanoico

CH_3 – CH_2 – C(=O) – CH_2OH

butanol 1-ona 2

2.- C_3H_6O (fórmula global)

Fórmulas desarrolladas:

CH_3 – CH_2 – C(=O)H

propanal

CH_3 – C(=O) – CH_3

propanona

La palabra isómero deriva del griego: isos = igual; meros = partes; quiere decir que las partes de las moléculas son las mismas; pero la distribución de los átomos en la moléculas es la que cambia.

Isómeros: Son todos aquellos compuestos que teniendo igual fórmula global pueden diferir en sus propiedades físicas y químicas.

Propiedades físicas: Punto de fusión, ebullición, densidad, etc.

Propiedades químicas: Reactividad hacia otras sustancias. En algunos casos es necesario que la molécula de cada isómero se represente en forma espacial para poder explicar el fenómeno.
En otros casos es suficiente la representación de los isómeros en el plano. Por estas razones dividimos a la isomería en:

a) ***Isomería plana:*** la isomería plana puede ser de posición y de compensación

- **La isomería de posición**: los isómeros de posición son compuestos que poseen igual fórmula molecular e igual grupo funcional pero ubicado en distinta posición. Por ejemplo:

1.- C_4OH_{10}

CH_3 | $CH_3—C—OH_3$ | CH_3

metil-propanol-2

CH_3 | CH_2 | CH_2 | CH_2OH

butanol

CH_3 | CH_2 | $CH—OH$ | CH_3

butanol-2

2.- C_5H_{12}

CH_3 | CH_2 | CH_2 | CH_2 | CH_3

pentano

CH_3 | $CH_3—C—CH_3$ | CH_3

tetrametil metano
o
dimetil propano

- **La isomería de compensación**: los isómeros de compensación son aquellos compuestos que tienen igual fórmula global pero poseen grupos funcionales distintos. Por ejemplo:

1.-

C_3H_6O

CH_3 | CH_2 | $C{=}O$, $C—H$

propanal

CH_3 | $C{=}O$ | CH_3

propanona

2.- $C_3H_6O_2$

CH_3
|
CH_2
|
$CO \cdot OH$

ácido propanoico

CH_3
|
COO
|
CH_3

etanoato de Metilo

$C_4H_{10}O$

$CH_3-COO-CH_2-CH_3$

CH_3
|
CH_2
|
CH_2
|
CH_2OH

butanol-1

CH_3
|
CH_2
|
O
|
CH_2
|
CH_3

etano oxi-etano

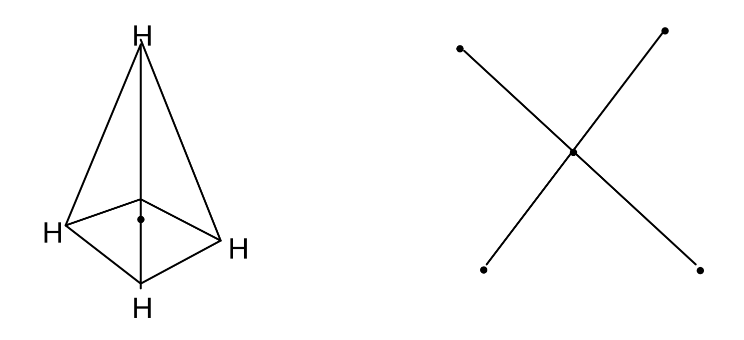
b. ***Isomería espacial o estereoisomería***: Se ocupa de la ubicación en el espacio de los átomos que forman una molécula.

Estereoisómeros son aquellos compuestos cuyas propiedades dependen fundamentalmente de la posición de los átomos o grupos atómicos diferentes en el espacio.

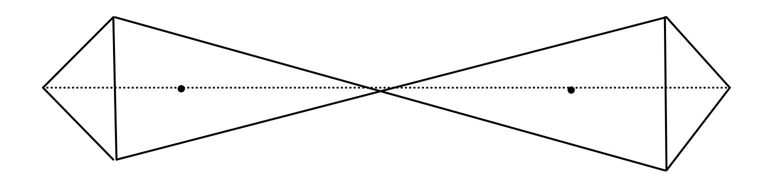
Se basa en la teoría del átomo de carbono asimétrico y en la teoría tetraédrica del átomo de carbono. La estereoisomería puede ser:

- óptica
- geométrica

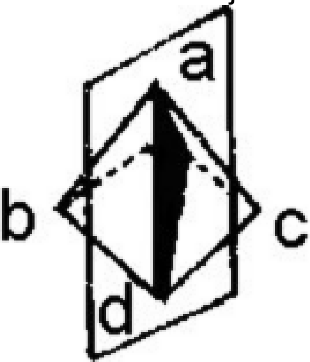
Teoría tetraédrica del átomo de carbono: En el año 1874 Le Bell y Van Hoff establecieron esta teoría. En ella se explica que el átomo de carbono está relacionado con sus cuatro valencias en la misma forma que si estuvieran ubicados en el centro de un tetraedro y sus valencias dirigidas a cada uno de sus vértices; de esa forma las valencias formarán ángulos iguales. Ej.
De acuerdo a esta teoría el metano CH_4 se representa así:



De acuerdo a esta teoría la representación del etano es:



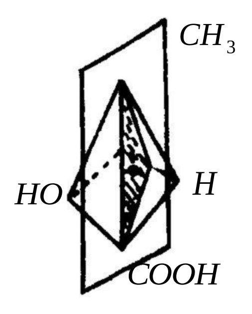
<u>Teoría del átomo de carbono asimétrico</u>: Cuando las cuatro valencias del átomo de carbono se hallan ocuparlas por átomos o grupos atómicos diferentes, el tetraedro se hace asimétrico. Ej.



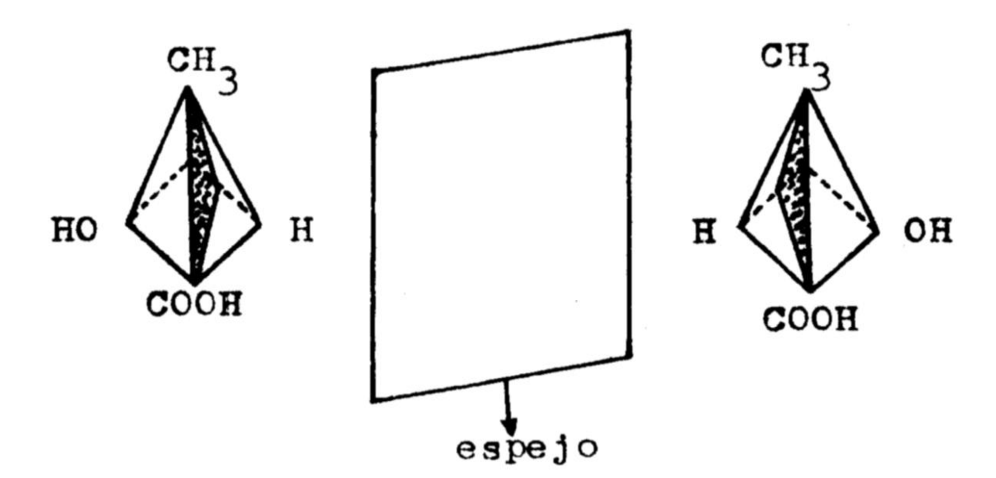
El átomo de carbono cuyas cuatro valencias se hallan ocupadas por átomos o grupos atómicos diferentes entre sí se llama carbono asimétrico. Ej.:

$$\begin{array}{l} \quad CH_3 \\ \quad | \\ 1-CH.OH \\ \quad | \\ \quad CO.OH \end{array}$$

El átomo de carbono asimétrico está marcado con el número 1. En el espacio se lo representa así:



Presenta dos fórmulas moleculares espaciales.



Una es la imagen especular de la otra.
Toda sustancia que en su molécula posee un átomo de carbono asimétrico, tiene acción sobre el plano de vibración de la luz polarizada. Puede desviar el plano de vibración hacia la derecha o hacia la izquierda. Cuando lo desvía hacia la derecha, la sustancia se denomina dextrógira y cuando lo hace hacia la izquierda, levógira.
A las sustancias que ejercen acción sobre el plano de vibración a la luz polarizada se los llama ópticamente activos.

Estereoisomería óptica: Dos sustancias son estereoisómeros ópticos cuando tienen propiedades físicas y químicas semejantes pero presentan diferentes acciones sobre el plano de vibración de la luz polarizada. Ya vimos el ácido láctico o propanol 2-oico, tiene dos isómeros espaciales: uno que desvía el plano de vibración de la luz polarizada hacia la derecha (forma destrógira) y el otro que lo desvía hacia la izquierda (levógira). Esto es posible por la presencia de un átomo de carbono asimétrico en la molécula.



La forma I y II son imágenes especulares.
El uso del tetraedro no es práctico y se emplean proyecciones sobre el papel. Así se representa el ácido láctico.

CH_3	CH_3
|	|
H—C—OH	OH—C—H
|	|
COOH	COOH

<u>Estereoisomería geométrica</u>: La presentan sustancias que siendo inactivas al plano de vibración de la luz polarizada, presentan diferentes propiedades físicas. Ej.

COOH
|
CH
||
CH
|
COOH

ácido butenodioico

H — C — CH_3
    ||
H — C — CH_3

forma cis (I)

        HC — COOH
          ||
HOOC — CH

forma trans (II)

En el caso I, en la forma cis, los dos átomos de hidrógeno se encuentran a la derecha del plano determinado por los átomos de carbono. En el caso II en la forma trans, los átomos de hidrógeno se encuentran a ambos lados del plano antes mencionado.

TEMA V. AGUA

Propiedades físicas y estructura del agua. Enlace de hidrógeno. Propiedades disolventes del agua. Interacciones hidrofóbicas. Efecto de los solutos sobre la estructura del agua. Ionización del agua. Electrolitos fuertes y débiles. Producto iónico del agua. Concepto de pH. Ácidos y bases. Tampones. Indicadores.

AGUA

El agua es considerada con frecuencia, un líquido inerte, meramente destinado a llenar espacios en los organismos vivos. Pero, en realidad el agua es una sustancia de gran reaccionabilidad, con propiedades poco frecuentes, que la diferencian mucho, tanto física como químicamente, de la mayoría de los líquidos corrientes.
Las primeras células que surgieron en el mar primitivo tuvieron que aprender a hacer frente a las propiedades singulares del agua, y al fin los organismos vivos desarrollaron métodos para la explotación de estás propiedades.
Sabemos ahora que el agua y los productos de su ionización, los iones hidrógeno e hidróxilo, son factores importantes en la determinación de la estructura y las propiedades biológicas de las proteínas, de los ácidos nucleicos, de los lípidos, de las membranas y de otros componentes celulares.

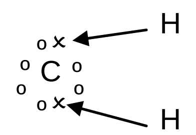
Propiedades físicas y estructura del agua: Cuando se compara con otros líquidos corrientes, el agua posee elevadas propiedades físicas: punto de fusión, punto de ebullición, calor específico, calor de fusión y tensión superficial. Estas propiedades indican que en el agua, las fuerzas de atracción entre sus moléculas, son relativamente elevadas. Por ejemplo, en la tabla, vemos que el calor de vaporización del agua es considerablemente mayor que el de cualquier otro líquido anotado en la lista.

Calores de vaporización de algunos líquidos:

	$AH_{vap.}(calgm^{-1})$
Agua	540
Metanol	263
Etanol	204
n-propanol	164
Acetona	125
Benceno	94
Cloroformo	59

El calor de vaporización es una medida directa de la cantidad de energía necesaria para superar las fuerzas de atracción entre las moléculas adyacentes en un líquido, de modo que las moléculas individuales puedan separarse una de otras y pasar al estado gaseoso.
¿Cuál es el origen de estas fuerzas intermoleculares en el agua líquida?

Es consecuencia de la ordenación de los electrones en sus átomos de hidrógeno y de oxígeno, que a su vez origina una polaridad eléctrica con las moléculas.



El átomo de oxígeno comparte un par de electrones con cada uno de los átomos de hidrógeno.

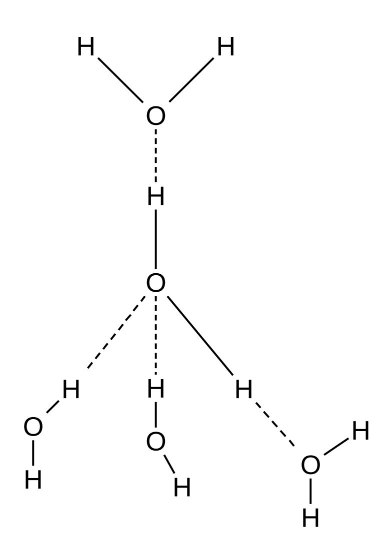
El átomo de oxigeno, más electronegativo, tiende a atraer los electrones no compartidos del átomo de hidrógeno, y deja desnudos los núcleos de hidrógeno. El resultado es que cada uno de los dos átomos de hidrógeno posee una carga local parcial positiva (designada por $\delta+$).

El átomo de oxígeno, a su vez, posee una carga local parcial negativa (designada por $\delta-$).

Así, aunque la molécula de agua no posee una carga neta, es un <u>*dipolo eléctrico*</u>.

<u>**Enlace de Hidrógeno**</u>: La naturaleza dipolar de la *molécula de agua* es responsable, en gran parte, de las fuerzas de atracción entre sus *moléculas*. Esto es debido a que se produce una fuerte atracción electrostática entre la carga parcial negativa, situada sobre el átomo de oxigeno de una molécula de agua, y la carga parcial positiva del átomo de hidrógeno de otra molécula de agua adyacente. Este tipo de interacción electrostática, recibe el nombre de *ENLACE DE HIDROGENO*.

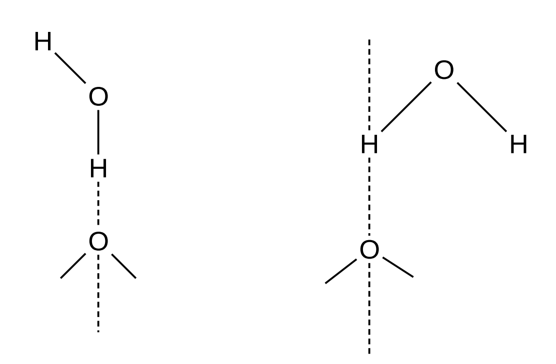
A causa de la ordenación de los electrones en la molécula, tiende a establecer enlaces de hidrógeno con cuatro moléculas de agua vecinas.



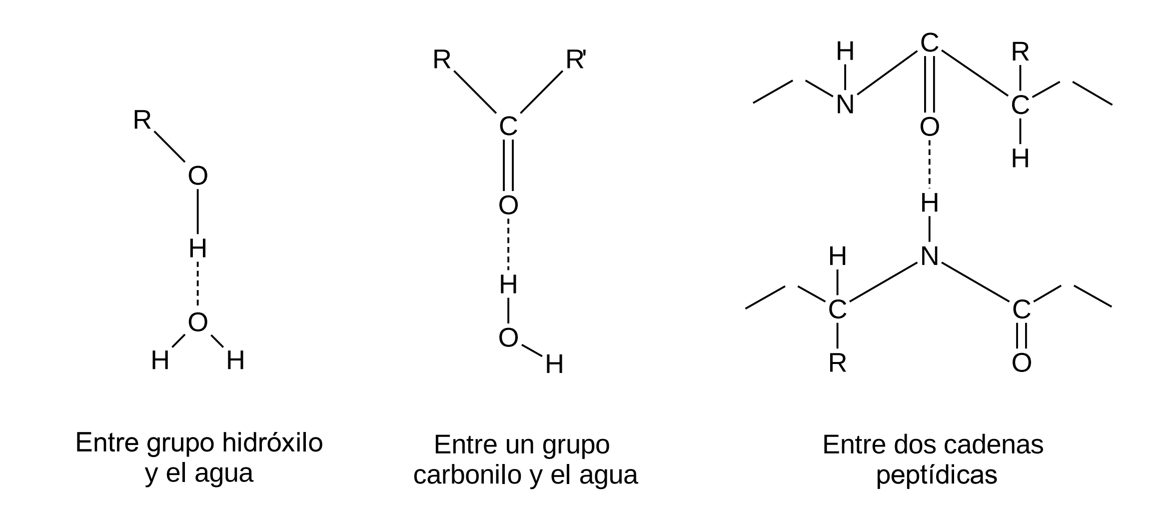
<u>Propiedades de los enlaces de Hidrógeno</u>

1.- Los enlaces de hidrógeno (6 Kcal/mol$)^{-1}$ son mucho más débiles que los enlaces covalentes (110 Kcal/mol$)^{-1}$. Esto se demuestra porque la energía de enlace (es la energía necesaria para disociar un enlace) en el agua líquida es de solamente 4,5 k cal/mol^{-1} en comparación con las 110 kcal/mol^{-1} para los enlaces $\mathrm{H-O}$.

2.- Los enlaces de hidrógeno son dirigidos debido a la ordenación característica de los orbitales de enlace de los átomos de hidrógeno y oxigeno. Ejemplo:



3.- Los enlaces de hidrógeno poseen una longitud de enlace característica que depende de la distribución electrónica en las moléculas implicadas. Los enlaces de hidrógeno no se presentan solamente en el agua. Tienden a formarse entre cualquier átomo electronegativo tal como: O_2, N_2, F.



Entre grupo hidróxilo y el agua

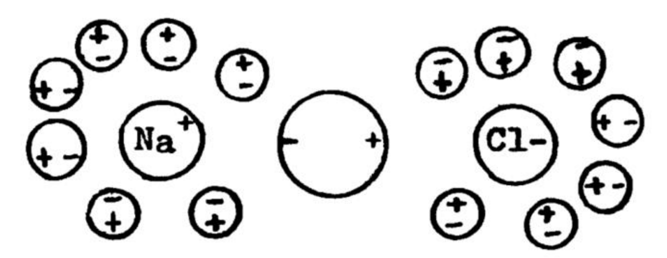
Entre un grupo carbonilo y el agua

Entre dos cadenas peptídicas

Los enlaces de hidrógeno entre dos moléculas de soluto en un medio acuoso son muy débiles, debido a que las moléculas de agua que los rodean compiten para formar enlaces de hidrógeno con los solutos. Sin embargo, cuando existe cierto número de enlaces de hidrógeno entre dos estructuras, la energía necesaria para separarlas es mucho mayor que la de cada enlace de hidrógeno por separado. Este fenómeno se conoce con el nombre de *enlace de hidrógeno cooperativo* y se presenta, de modo característico, en las proteínas y en algunos ácidos nucleicos que pueden contener docenas e incluso centenares de enlaces de hidrógeno cooperativos. Tales enlaces rinden estructuras que son muy estables en el agua.

Propiedades disolventes del agua: El agua es un gran disolvente debido a su naturaleza dipolar. ¿Cómo disuelve en el agua?

1.- Si se trata de compuestos de *carácter iónico*, se disuelven con facilidad en el agua. Por ejemplo. $NaCl$: su red cristalina se mantiene unida mediante fuertes atracciones electrostáticas entre iones positivos e iones negativos. Para separar a éstos unos de otros, se necesita una energía considerable. El agua disuelve, no obstante, el $NaCl$ cristalizado, debido a la fuerte atracción entre los polos del agua y los iones Na^+ y Cl^-. Estos iones forman iones hidratados, muy estables, superando la tendencia del Na^+ y Cl^- a atraerse mutuamente.



Este proceso también se ve favorecido por la tendencia del disolvente a oponerse a la atracción entre los iones positivos y negativos; lo cual se expresa por la constante dieléctrica D, definida por la siguiente relación:

$$F = \frac{e_1 \; e_2}{D \;\; r_2}$$

F = fuerza de atracción entre iones de carga opuesta.
e_1 / e_2 = carga de los iones
r = distancia entre los iones

<u>Constante dieléctrica de algunos líquidos</u>

Agua	80
Metanol	33
Etanol	24
Acetona	21.4
Benceno	2.3
Hexano	1.9

Como puede verse en la tabla el agua posee una constante dieléctrica muy elevada y la correspondiente al benceno muy pequeña. Al ser baja la constante dieléctrica o sea la atracción entre los iones, favorece la hidratación de los mismos y que la red cristalina se rompa.

2.- Existe otra clase de sustancias que se disuelven en el agua con facilidad a pesar de tratarse de compuestos no iónicos, pero de carácter polar. Ej. Azúcares, alcoholes sencillos, aldehídos y cetonas.
Su solubilidad se debe a la tendencia de las moléculas de agua a establecer enlaces de hidrógeno con grupos funcionales polares, por ej. los grupos hidróxilo de los azúcares y alcoholes y el átomo de oxígeno

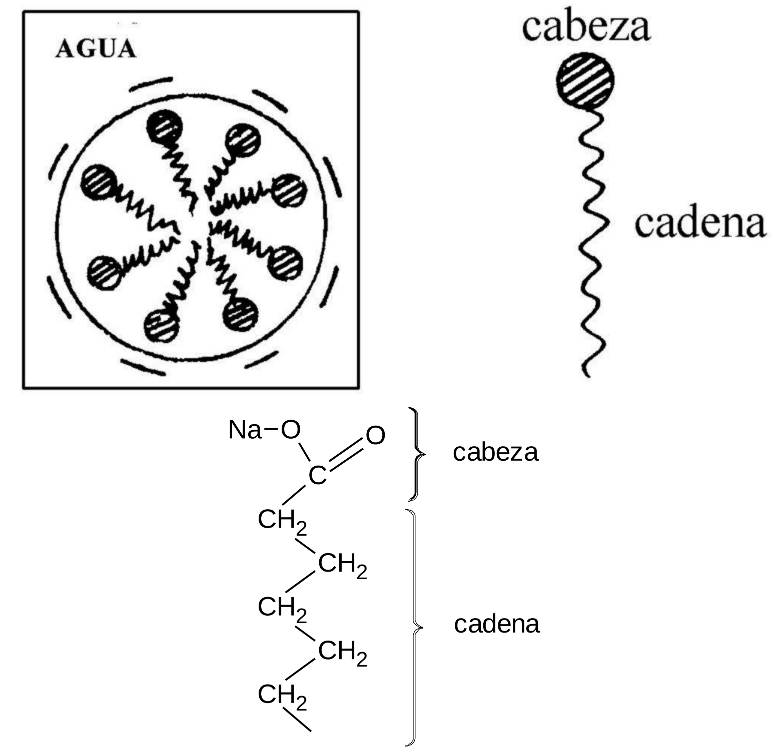
del grupo carbonilo de aldehídos y cetonas.

Interacciones hidrofóbicas

Existen compuestos que contienen simultáneamente grupos hidrofóbicos y grupos polares fuertes. Dichos compuestos se denominan *anfipáticos*. El agua también la dispersa formando micelas. Este tipo de "solubilización" resulta posible por el establecimiento de enlaces de hidrógeno, que en este caso no se establecen entre las moléculas del soluto y del solvente, sino entre las moléculas del disolvente. Las biomoléculas anfipáticas más corrientes que tienden a formar micelas son ácidos grasos y lípidos polares. Veamos un ejemplo: un ácido graso de cadena larga como el oleato de sodio (18 átomos de carbono).

O—Na^+
C
O
Oleato de sodio

Debido a su larga cadena hidrocarbonada tiene poca tendencia a disolverse en agua, como disolución molecular. Sin embargo, si se dispersa cuando forma micelas, en la cual los grupos carboxilos cargados negativamente se hallan expuestos a la fase acuosa y los grupos no polares permanecen ocultos dentro de la estructura micelar.



Cada micela posee una carga negativa neta y permanece en suspensión debido a su mutua repulsión. Además, se forman porque el agua tiene más afinidad por sus propias estructuras que por las no polares. En el interior de las micelas existen fuerzas de atracción adicionales entre las estructuras

hidrocarbonadas adyacentes, que se denomina *interacción hidrofóbica*.

Efecto de los solutos sobre la estructura del agua: La presencia de un soluto iónico (como el $NaCl$), origina un cambio en la estructura del agua, debido a que cada uno de los iones Na^+ y Cl^- se halla rodeado de una capa de dipolos del agua. Los iones hidratados poseen geometría algo diferente de las agrupaciones de moléculas de agua unidas por medio de enlace hidrógeno. Es decir que las sales "rompen" la estructura del agua.
El efecto de un soluto sobre el disolvente se manifiesta en un conjunto de propiedades llamadas propiedades coligativas. Estas dependen del número de partículas del soluto por unidad de volumen del disolvente. Los solutos producen en el disolvente:

a. Descenso del punto de congelación
b. Elevación del punto de ebullición
c. Disminución de la presión de vapor.

Ionización del Agua: Debido a la pequeña masa del átomo de hidrógeno y que su único electrón está fuertemente retenido por el átomo de oxígeno, hay una tendencia limitada del átomo de hidrógeno para:

a). ***disociarse***, del átomo de oxígeno al que se halla unido correlativamente en una molécula de agua;
b). ***para "soltar"*** al átomo de oxígeno de la molécula de agua adyacente a la cual se halla unida por enlace de hidrógeno.

En esta reacción se producen dos iones, el ión hidronio (H_3O^+) y el ión hidróxilo (OH^-).

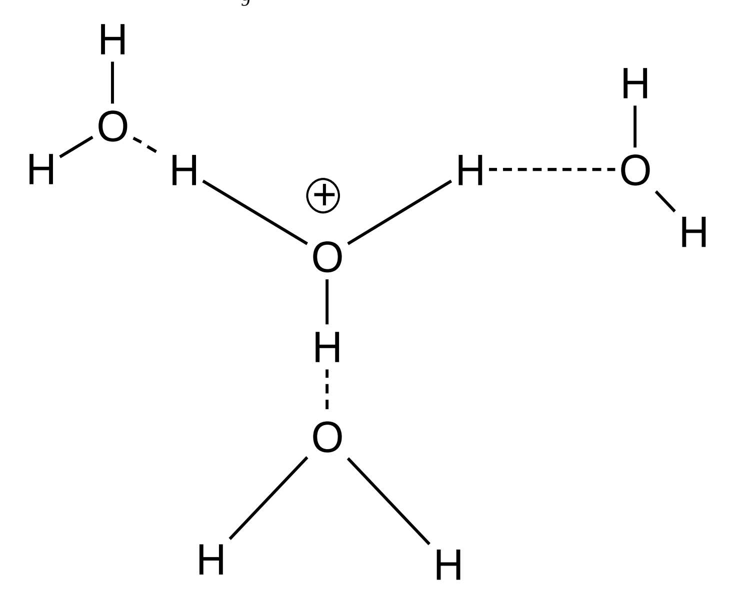
$$2\,H_2O \longrightarrow H_3O^{\oplus} + OH^{\ominus}$$

Por convención la ionización del agua se escribe como sigue:

$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$$

Aunque en el agua no existen protones desnudos, el propio ión hidronio

(H_3O^+) se halla hidratado mediante el establecimiento de más enlaces de hidrógeno y formando el ión H_9O^+



Agua: pH

CONCEPTOS PRELIMINARES

Electrólitos: son sustancias que en solución (o fundidas) conducen la corriente eléctrica con transporte de materia. Tienen la virtud de disociarse en iones, partículas con carga eléctrica que surgen como consecuencia de un desplazamiento electrónico. Por ejemplo, el cloruro de potasio es un electrolito cuya disociación en iones puede representarse por la siguiente ecuación:

$$ClK \longrightarrow Cl^- + K^+$$

El ión cloruro (Cl^-) tiene carga negativa, es un *anión* (migra hacia el ánodo en un campo eléctrico) y el ión potasio (K^+), de carga positiva, es un *catión* (migra hacia el cátodo). Cuando un electrolito se disuelve en agua, sus moléculas se disocian en iones. A su vez, los iones formados pueden mostrar tendencia a recombinarse para originar de nuevo moléculas enteras. Supongamos una sustancia AB que se disocie en iones A^- y B^+. De acuerdo a lo expresado, el proceso puede representarse como una reacción reversible:

$$AB \underset{2}{\overset{1}{\rightleftarrows}} A^- + B^+$$

La reacción 1, indicada por la flecha hacia la derecha, se llamará reacción directa, la reacción 2, en el sentido de la flecha hacia la izquierda, será la reacción inversa. Llega un momento en el cual ambas reacciones alcanzan igual velocidad y la reacción llega a un estado de equilibrio. Este equilibrio es dinámico, es decir, la cantidad de AB que se disocia es igual a la que se re-constituye por unión de los iones. En otros términos, en estado de equilibrio la concentración de moléculas sin disociar y las de los iones permanecen constantes.
Como en toda reacción química, la velocidad con que transcurre una reacción de ionización es expresada por la ley de acción de las masas (Gulberg y Waage): "La velocidad de una reacción es proporcional a la concentración de las sustancias reaccionantes". De acuerdo a esto, la velocidad (V_1) con que transcurre la disociación la reacción será:

$$V_1 = K_1 [AB]$$

donde:

K_1 : valor constante, característico para cada electrolito a temperatura determinada.

AB : concentración de AB. En general, la concentración de una sustancia se denota escribiendo su fórmula o símbolo químico entre corchetes.

Para la reacción inversa, la velocidad (V_2) con la cual A y B se asocian, será:

$$V_2 = K_2 \left[A^-\right]\left[B^+\right]$$

Cuando se alcanza el equilibrio las velocidades de ambas reacciones se hacen iguales, es decir $V_1 = V_2$ y, por lo tanto:

$$K_1 \left[AB\right] = K_2 \left[A^-\right]\left[B^+\right]$$

de donde:

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{\left[A^-\right]\left[B^+\right]}{\left[AB\right]} = k$$

$\frac{K_1}{K_2}$ es un cociente entre dos constantes, por lo tanto es constante.

En el caso particular de una reacción de ionización como la que consideramos, la constante de equilibrio se denomina constante de disociación (K_{dis}). De acuerdo al valor de su constante de disociación, los electrólitos pueden dividirse en dos grupos: fuertes y débiles.

1.- ***Electrólitos fuertes***: al disolverse se disocian en alto grado. Su constante de disociación tendrá un valor grande, pues es muy pequeña la tendencia de sus iones a reconstituir las moléculas enteras. Cuanto mayor sea el valor de su K_{dis} más fuerte será el electrolito. Pertenecen a este grupo ciertos ácidos inorgánicos (ClH, BrH, IH, NO_3H, SO_4H_2,….), los hidróxidos alcalinos y alcalinotérreos y la mayoría de las sales inorgánicas. Su disociación en solución acuosa es virtualmente completa y puede considerarse que todas sus moléculas están ionizadas. Por esta razón la concentración de los iones se puede calcular a partir de la concentración molecular de la solución. Por ejemplo, una solución 0,01 M de ClK tendrá una concentración prácticamente nula de moléculas sin disociar; todo el ClK presente en la solución se habrá ionizado en cloruro y catión potasio según la reacción que dimos al comienzo. Como en la disociación se originan cantidades iguales de ambos iones, sus concentraciones serán idénticas y corresponderán a la concentración inicial de la sal.

$$\left[Cl^-\right] = \left[K^+\right] = 0{,}01\ M = 10^{-2}\ M$$

En una solución 0,1 M de nitrato de calcio, las concentraciones iónicas serán:

$$(NO_3)_2Ca \longrightarrow 2\,NO_3^- + Ca^{++}$$

$$[NO_3^-] = 2 \times 0{,}1\ M = 2 \times 10^{-1}\ M$$

$$[Ca^{++}] = 0{,}1\ M = 10^{-1}\ M$$

2.- ***Electrólitos débiles:*** Se encuentran sólo parcialmente ionizados y su constante de disociación tiene valores muy pequeños. Cuanto menor sea K_{dis} más débil será el electrolito. A este grupo pertenecen algunos ácidos inorgánicos (carbónico, sulfuroso, fosfórico...) los hidróxilos de metales divalentes (Zn, Cd, Hg,...) y el de amonio, todas las bases orgánicas y la mayoría de los ácidos orgánicos. En las soluciones de electrólitos débiles se encuentran simultáneamente iones y moléculas enteras en gran proporción. El agua pura puede considerarse como un electrolito sumamente débil cuya disociación puede representarse:

$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$$

En realidad, la disociación sería $2H_2O = H_3O^-$. El ión H_3O^+ se denomina ión hidronio. Pero a los fines prácticos, la ecuación arriba anotada resulta más simple de manejar y será la que utilizaremos en lo sucesivo. La constante de disociación del agua será entonces:

$$K_{dis} = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]}$$

Un litro de agua pura contiene $\frac{1000}{18}$ moles de agua, de los cuales. sólo $\frac{1}{10000000}(10^{-7})$ están disociados. Puede calcularse que de cada 555 millones de moléculas de agua, una sola está disociada. Estos datos corresponden a una temperatura de 25º C. La constante de disociación del agua tiene entonces un valor muy reducido. Cuando un electrolito puede originar más de dos iones, la disociación ocurre en varias etapas y para cada una de ellas existe una constante de disociación. Ej.: Acido fosfórico

1. $PO_4H_3 \rightleftharpoons PO_4H_2^- + H^+$
2. $PO_4H_2 \rightleftharpoons PO_4H^- + H^+$
3. $PO_4H^- \rightleftharpoons PO_4^- + H^+$

ACIDOS Y BASES

Según Arrhenius, *ácidos* son aquellas sustancias que en solución acuosa liberan iones hidrógeno (H^+). Bases son los compuestos que liberan iones oxhidrilos (OH^-). Ejemplos:

$$ClH \longrightarrow Cl^- + H^+$$

$$SO_4H_2 \longrightarrow SO_4H^- + H^+ \quad y \quad SO_4H^- \longrightarrow SO_4^- + H^+$$

$$NaOH \longrightarrow Na^+ + OH^-$$

$$Ca(OH)_2 \longrightarrow Ca(OH)^+ + OH^- \quad y \quad Ca(OH)^+ \longrightarrow Ca^{++} + OH^-$$

Como la anterior definición no puede aplicarse a todos los casos, Bronsted y Lowry propusieron ampliar el concepto definiendo como ácido a toda sustancia capaz de liberar protones (iones hidrógeno) y como bases a los compuestos que aceptan protones. Ej. el amoníaco se comporta como base pues puede aceptar un protón:

$$NH_3 + H^+ \longrightarrow NH_4^+$$

Posteriormente Lewis desarrolló una teoría más general de acuerdo a la cual un ácido es toda molécula, radical o ión que posea una configuración incompleta y que para completar esa estructura puede aceptar uno o varios pares de electrones. El ClH es un ácido porque origina un ión hidrógeno que tiene incompleta su estructura electrónica y puede unirse a una base (NH_3) para completarla. Una base es toda molécula, radical o ión capaz de ceder uno o varios pares de electrones.

Concepto de pH

De acuerdo a lo expuesto anteriormente, el agua se comporta como un electrolito muy débil cuya constante de disociación está dada por:

$$K_{dis} = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]}$$

El valor del denominador $[H_2O]$ es extraordinariamente grande con relación a la magnitud de $[H^+]$ y $[OH^-]$ y prácticamente puede considerarse constante. En consecuencia, la ecuación anterior se puede expresar:

$$K_{agua} = [H^+]\,[OH^-]$$

Para el agua pura a 25º C, $[H^+] = [OH^-] = 1/10.000.000 = 10^{-7}$,
por lo tanto, $K_{agua} = [H^+]\,[OH^-] = 10^{-7} \times 10^{-7} = 10^{-14}$
El agua pura contiene tantos iones hidrógeno como iones oxhidrilos, por lo tanto, es *neutra*.

Si al agua le agregamos un ácido, es decir, una sustancia que libere hidrogeniones, aumentará de inmediato la $[H^+]$ y para que el producto $[H^+]$ $[OH^-]$ se mantenga constante (K_{agua} = 10^{-14}), debe disminuir $[OH^-]$ proporcionalmente. Así, si los hidrogeniones alcanzan un valor de 10^{-4} (ión gramo por litro), los oxidrilos deberán reducirse a 10^{-10} para mantener K_{agua} = $10^{-4} x 10^{-10}$ = 10^{-14}.
Sörensen estableció una notación que simplifica la expresión numérica de las concentraciones de hidrógeno en una solución. En el agua pura, $[H^+]$ = 1/10.000.000 = 10^{-7}. Tomando logaritmo decimal de cada miembro de esta igualdad:

$$\log [H^+] = \log 10^{-7} = -7 \qquad \text{ó} \qquad -\log [H^+] = 7$$

La expresión logarítmica de la concentración de hidrogeniones da cifras con las cuales resulta más fácil trabajar e indujo a Sörensen a proponer la notación pH.

Se entiende por pH el logaritmo negativo de la concentración de hidrogeniones.
$pH = -\log [H^+]$

Para el agua pura a 25º C, pH 7 es el pH correspondiente a la neutralidad. Una disolución ácida tiene una $[H^+]$ mayor de 10^{-7} y su pH será menor de 7 (como se trata de exponentes negativos, cuando la $[H^+]$ aumenta, el valor del pH disminuye. El pH será mayor de 7 en soluciones básicas. El valor del pH puede variar de 0 a 14.
Una solución 0,1 N de ClH que se disocia en forma prácticamente completa tendrá 0,1 átomos gramo de H por litro. $[H^+]$ será igual a 0,1 y su pH -log $[H^+]$ = 1. Una solución 0,1 N de NaOH tiene una concentración de 0,1 iones gramo de OH por litro (10^{-1}) y, en consecuencia, $[H^+]$ será 10^{-13} (K_{agua} = 10^{-13} x 10^{-1} = 10^{-14}) y el pH será 13.

SOLUCIONES AMORTIGUADORAS O "BUFFERS"

Se llama soluciones buffers o amortiguadoras a aquellas que resisten cambios en la concentración de iones hidrógeno y por lo tanto en el pH cuando se les agrega una cantidad apreciable de un ácido o una base. En otros términos, frenan las desviaciones bruscas de pH que un ácido o una base producirían en el medio.
En general, una solución buffers es una mezcla de un electrolito débil y una sal del mismo que actúa como electrolito fuerte. De acuerdo a su composición, puede clasificarse en tres grupos:

1.- Mezcla de un ácido débil y su sal (ej.: ácido acético y acetato de sodio).
2.- Mezcla de una base débil y su sal (ej.: amoníaco y cloruro de amonio)
3.- Mezcla de sales de un ácido polivalente (ej.: fosfato diácido monosódico y fosfato monoácido disódico).

El mecanismo de la acción amortiguadora de estas soluciones depende del

equilibrio entre las moléculas del electrolito débil y sus iones.
En una mezcla reguladora constituida por ácido acético (AcH) y acetato de sodio (AcNa), el ácido acético es un electrolito débil que se disocia parcialmente.

$$AcH \rightleftharpoons Ac^{-} + H^{+} \qquad (1)$$

y su constante de ionización es:

$$K_i = \frac{[Ac^-][H^+]}{AcH} = 1{,}8 \times 10^{-5} \qquad (2)$$

El acetato de sodio es un electrolito fuerte y está totalmente disociado:

$$AcNa \rightleftharpoons Ac^{-} + Na^{+}$$

y por ende:

$$[Ac^-] = [AcNa] = [sal]$$

La sal hace disminuir la disociación del ácido acético pues provee el ión acetato, común a ambos componentes de la mezcla, que desplaza la reacción (1) hacia la izquierda. En la mayoría de los casos esta disminución de la ionización es tan marcada que puede considerarse a todo el ácido en forma de moléculas no disociadas. Por consiguiente, en la ecuación (2) se puede reemplazar $Ac^- = sal$ y $AcH = ácido$.

$$K_i = \frac{[sal][H^+]}{[ácido]} = 1{,}8 \times 10^{-5}$$

despejando H^+ :

$$[H^+] = \frac{ácido}{sal} K_i$$

y tomando logaritmos:

$$\log [H^+] = \log [ácido] + \log K_i + \log [sal]$$

si se multiplican ambos miembros de la ecuación por -1 y se reordena la ecuación:

$$-\log [H^+] = -\log [ácido] - \log K_i + \log [sal] = \log \frac{[sal]}{[ácido]} - \log K_i$$

Esta es la ecuación de Henderson-Hasselbalch, que permite calcular el pH de un buffers teniendo en cuenta la concentración de sus componentes.
Cuando a un buffer de ácido acético-acetato de sodio se le adiciona un ácido

fuerte (por ej. ClH), el ión acetato proveniente de la sal captura los protones y se convierte en ácido acético, poco disociado; de este modo, el efecto de un ácido fuerte ha sido amortiguado por la sal que se convierte en un electrolito ácido poco ionizado.
Por el contrario, si se adiciona una base, el componente ácido de la mezcla (AcH) impide el cambio de pH neutralizándolo para formar acetato de sodio:

$$\text{Ach} \quad + \quad \text{OHNa} \longrightarrow H_2O \quad + \quad \text{AcNa}$$

Si la concentración de sal es muy superior a la de su componente ácido, un buffer podrá amortiguar adecuadamente cuando se agrega un ácido pero será deficiente para neutralizar una base. Por el contrario, si predomina la concentración de ácido sobre la de sal, la mezcla reguladora actúa preferentemente cuando se agrega un álcali. En el ejemplo que consideramos, la mayor capacidad amortiguadora se consigue cuando ácido = sal pues en tal caso existe la misma tendencia a neutralizar el efecto de un ácido como el de una base. De acuerdo a la ecuación de Henderson-Hasselbalch, se tendrá entonces:

$$pH = pK_i + \log \frac{[\text{sal}]}{[\text{ácido}]} = pK_i + \log 1 = pK_i$$

Por lo tanto, el mayor poder amortiguador (frente a ácidos y bases)de un buffer compuesto por un ácido débil y la sal correspondiente se alcanza cuando el pH de la mezcla es numéricamente igual al pK_i del ácido. En general, no se recomienda preparar buffers cuyos pH se encuentran más de dos unidades fuera del pK_i del electrolito débil.

DETERMINACION COLORIMETRICA DEL pH. INDICADORES

El pH de una solución se puede determinar de varias maneras. Uno de los métodos utilizados es el *colorimétrico*, basado en el uso de indicadores ácido-base, sustancias que experimentan cambios de color (viraje) dentro de determinados límites de pH. El color desarrollado por la sustancia problema con algunos de estos indicadores es comparado con el que producen soluciones de pH conocido (generalmente buffers). El pH del problema corresponderá al de la solución de referencia que produzca el mismo color.
Como el pH puede variar entre 0 y 14 y los indicadores son útiles dentro de límites más restringidos, se suelen preparar indicadores universales combinando varios de ellos de modo de abarcar un rango más amplio. Con esta mezcla de indicadores se puede determinar el pH de una solución con una precisión de una unidad. Una vez que el pH del problema se ha localizado en forma aproximada, se repite la experiencia utilizando el indicador que particularmente sea útil al pH que se desea estimar.
Desde el punto de vista químico los indicadores son ácidos o bases orgánicas débiles cuya forma disociada posee un color diferente al de la forma no disociada. Si simbolizamos a un indicador como InH, su ionización será:

$$\underset{\text{(color A)}}{\text{InH}} \longrightarrow \underset{\text{(color B)}}{\text{In}^-} \quad + \quad H^+$$

Si este indicador se coloca en una solución ácida, el exceso de protones existentes en el medio hará que la reacción marche hacia la izquierda de la ecuación y que la mayor parte del indicador se encuentre como moléculas sin disociar. En un medio alcalino, en cambio, predominará la forma ionizada (color B). Los límites de pH entre los cuales un indicador puede cambiar de color se denomina zona de viraje.

INDICADORES UTILES Y SUS CARACTERISTICAS (Tomado de Glanstone)

Indicador	Color		pK_{in}	Límites de pH
	Acido	Alcalino		
Azul de timol	Rojo	Amarillo	1,51	1,2 - 2,8
Azul de bromofenol	Amarillo	Azul	3,98	3,0 - 4,6
Rojo de clorofenol	Amarillo	Rojo	5,98	4,8 - 6,4
Azul de bromotimol	Amarillo	Azul	7,0	6,0 - 7,6
Rojo de crexol	Amarillo	Rojo	8,3	7,2 - 8,8
Azul de timol (2º intervalo)	Amarillo	Púrpura	8,9	8,0 - 9,6
Anaranjado de metilo	Rojo	Amarillo	3,7	3,1 - 4,4
Rojo de metilo	Rojo	Amarillo	5,1	4,2 - 6,3
Fenolftale/na	Incoloro	Rojo	9,4	8,3 -10,0

ACIDEZ REAL, POTENCIAL Y TOTAL

El pH indica la concentración de hidrogeniones libres que realmente existen en el momento del examen, corresponde a lo que se llama acidez *real o actual*. En un ácido débil, gran parte de las moléculas permanecen sin disociar y el hidrógeno sustituible de esa porción no ionizada recibe el nombre de *acidez potencial*. La suma de la acidez real y la potencial constituye la *acidez total*.

TEMA VII. HIDRATOS DE CARBONO

Nomenclatura. Características generales y clasificación. Monosacáridos estereoisomería, mutarrotacion, derivados más importantes. Disacáridos. Trisacáridos. Identificación y análisis de monosacáridos y oligosacáridos. Polisacáridos de almacenamiento y estructurales.

HIDRATOS DE CARBONO

Los carbohidratos o sacáridos son polialcoholes aldehídos o cetonas, cuya fórmula específica es $(CH_2O)_n$, donde n es igual a tres o número más grande.
Se los puede clasificar en monosacáridos, oligosacáridos y polisacáridos.
Los monosacáridos tienen una sola unidad de polialcohol aldehído o cetona. El monosacárido más abundante es el azúcar de seis átomos de carbono; la glucosa, del cual derivan todos los otros. Es la molécula combustible más importante para la mayoría de los organismos.
Los oligosacáridos contienen de dos a diez unidades de monosacáridos.
Los polisacáridos contienen cadenas muy largas de monosacáridos, que pueden ser lineales o ramificadas.

Monosacáridos: El esqueleto de carbono de los monosacáridos es lineal, cada átomo de carbono tienen un grupo OH (oxidrilo) menos uno de ellos que tienen un grupo carbonilo, ese grupo si está al final de la cadena es aldehído y se denomina al monosacárido *aldosa*, si está en cualquier otra posición es una cetona, y se denomina, al monosacárido *cetosa*.
Con respecto a la numeración de los carbonos, en las aldosas se llama carbono uno al aldehído, corresponde al carbono terminal vecino al grupo cetona, en ese caso el carbono de la cetona será el número dos.

1. C(=O)H
2. H C OH
3. CH_2—OH

Gliceraldehído
aldosa

1. CH_2—OH
2. C=O
3. CH_2—OH

Dihidroxiacetona
cetosa

Los monosacáridos más simples son los tres átomos de carbono, llamados triosas. Ej.: gliceraldehído y dihidroxiacetona. El primero es urna aldotriosa y el segundo cetotriosa.
Agregando grupos de alcohol secundario a las triosas, tendremos tetrosas, pentosas, hexosas, etc. Cada una de ellas existen en las dos formas; aldopentosas y cetopentosas, aldohexosas y cetohexosas, etc. Todos los monosacáridos son simples, cristalinos, blancos, solubles en agua e insolubles en: solventes no polares.

Ejemplos:

Triosas:

C=O, H
CHOH
CH_2OH

Gliceraldehído

CH_2OH
C=O
CH_2OH

Dihidroxiacetona

Treosas:

C=O, H
HO CH
HCHO
CH_2OH

Treosa

CH_2OH
C=O
HCOH
CH_2OH

Eritrosa

Pentosas:

C=O, H
HCOH
OHCH
HCOH
CH_2—OH

Xilosa

C=O, H
HCOH
HCOH
HCOH
CH_2—OH

Ribosa

C=O, H
HO CH
HCOH
HCOH
CH_2—OH

Arabinosa

CH_2OH
C=O
HCOH
HCOH
CH_2OH

Ribulosa

Hexosas:

Glucosa	Manosa	Galactosa	Fructosa
C=O, H	C=O, H	C=O, H	CH_2OH
HCOH	HOCH	HCOH	C=O
OHCH	HOCH	HOCH	HOCH
HCOH	HCOH	HOCH	HCOH
HCOH	HCOH	HCOH	HCOH
CH_2OH	CH_2OH	CH_2OH	CH_2OH

Mutarrotación: Es el fenómeno que presentan aquellas sustancias que al disolverlas en agua varían con el tiempo su poder rotatorio específico. Se explica este fenómeno ya que los compuestos se ciclan en soluciones acuosas. En esta disposición estructural se observa que aparece un carbono asimétrico. La fórmula de proyección de Haworth es usada para indicar la configuración en el espacio de los anillos. Por convención los grupos atómicos que en la forma lineal irían a la derecha se representan hacia abajo, y los que irían a la izquierda se representan hacia arriba.

Ejemplo: la glucosa

C(H)=O
HCOH
HOCH
HCOH
HCOH
CH_2OH

HO H
C
HCOH
HOCH
HCOH
HC
CH_2OH
O

β - Glucopiranosa

H OH
C
HCOH
HOCH
HCOH
HC
CH_2OH
O

α - Glucopiranosa

CH_2
HC CH
HC CH
O

Anillo de Haworth

β - Glucopiranosa

α - Glucopiranosa

La formación del anillo representa una reacción entre el grupo aldehído y uno de los alcoholes, dando lugar a un hemiacetal en cuya formación no se libera agua. En química orgánica si se libera H_2O :

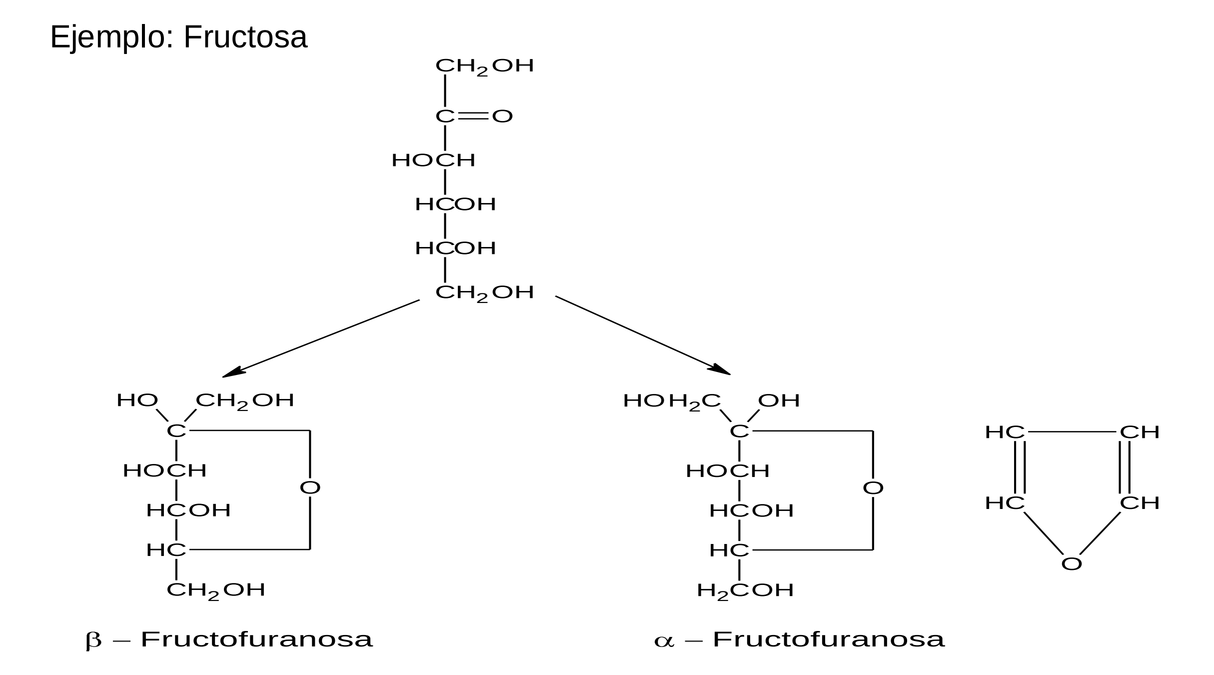
$$R-CH{=}O \quad \begin{matrix} HO-CH_3 \\ HO-CH_3 \end{matrix} \qquad R-HC\begin{matrix} OCH_3 \\ OCH_3 \end{matrix} \quad + \quad H_2O$$

Si el anillo formado engloba cinco átomos de carbono, se constituye una forma piranósica (derivada de pirano). Esta forma se constituye por reacción del grupo oxidrilo alcohólico, situado en el átomo de carbono aldehído. Pueden existir dos estereoisómeros denominados alfa y beta. El primero presenta el oxidrilo del C_1 a la derecha y el segundo el oxidrilo del C_1 a la izquierda.

Los monosacáridos que poseen cinco o más átomos de carbono pueden formar anillos estables. Por esta razón las triosas y tetrosas existen en solución en cadenas abiertas. Las cetohexosas también existen en ciclos. En estos compuestos el grupo oxidrilo alcohólico situado en el átomo de carbono 5 reacciona con el grupo carbonilo que se halla en el átomo de carbono 2 y se forma un anillo de cinco miembros llamado furanosa (derivado de furano).

La glucosa se encuentra predominantemente en forma piranósica o glucopiranósica ya que es más estable y la fructosa en forma furanósica o fructofuranósica.

Ejemplo: Fructosa



β – Fructofuranosa α – Fructofuranosa

Anillo de Haworth

β – Fructofuranosa

α – Fructofuranosa

β – Fructopiranosa

α – Fructopiranosa

Anillo de Haworth

β – Fructopiranosa

α – Fructopiranosa

Acción de ácidos y bases sobre monosacáridos: Los monosacáridos son estables a ácidos diluidos en caliente, pudiendo recuperarlos después de la hidrólisis de polisacáridos. Los ácidos concentrados producen deshidratación de glúcidos dando en el caso de las pentosas: furfurales y en el caso de las hexosas: hidroximetil furfurales (reacción de Molish).

pentosa → furfural + $3\,H_2O$

Hexosa: glucosa $\xrightarrow{H^+}$ 5 - Hidroximetil furfural + $3\,H_2O$

En presencia de álcalis se obtienen una interconversión de aldosas en cetosas. Se debe a que se forman dienólisis entre carbono uno y carbono dos.

Glucosa ⇄ Fructosa ⇄ Manosa

Cuando el medio se hace más alcalino se calienta más, se produce dienolización entre otras parejas de carbono. El poder reductor de las aldosas y cetosas y de algunos disacáridos en medio alcalino en caliente se emplea para reconocer azúcares. (reacción de Benedict). El sulfato de cobre en presencia del glúcido reductor se transforma en oxido cuproso (en medio alcalino).

Glicósidos: El carbono hemiacetálico de la aldosa o cetosa reacciona, con un alcohol metálico para dar glicósido. La unión glicosídica se forma por la reacción de un monosacárido con los grupos oxidrilos de otros compuestos para formar un polisacárido. Son glucósidos los ácidos nucleicos, tónicos cardíacos, etc.

$- H_2O$

Glucosa + Metanol → metil - glicosido

Polialcoholes: Los monosacáridos pueden reducir su grupo aldehído o cetona al alcohol correspondiente, bajo la acción de hidrógeno a presión y en presencia de amalgama de sodio.

Glucosa → Sorbitol   Manosa → Manitol

CH_2OH | HCOH | HOCH | HCOH | HCOH | CH_2OH

Sorbitol

CH_2OH | C=O | HOCH | HCOH | HCOH | CH_2OH

Fructosa

CH_2OH | HOCH | HOCH | HCOH | HCOH | CH_2OH

Manitol

<u>Ácidos azúcares</u>: Las aldosas dan ácidos aldónicos bajo la acción de oxidantes débiles como el agua de bromo, o solución alcalina de iodo. Ej.: glucosa ácido glucónico. En presencia de oxidantes más fuertes: ácido nítrico, se oxida hasta carboxilo tanto el aldehído como el alcohol primario; formando ácido sacárico. En el caso de la glucosa será ácido glucosacárico. Puede suceder que solo se oxide el oxidrilo del carbono primario hasta carboxilo dando ácidos urónicos. Ej.: glucosa ---- ácido glucurónicos

C(=O)H | HCOH | HOCH | HCOH | HCOH | CH_2OH

Glucosa

oxidantes débiles

COOH | HCOH | HOCH | HCOH | HCOH | CH_2OH

Ácido glucónico

C(=O)H | HCOH | HOCH | HCOH | HCOH | CH_2OH

Glucosa

oxidantes fuertes

C(=O)H | HCOH | HOCH | HCOH | HCOH | COOH

Ácido glucorónico

COOH | HCOH | HOCH | HCOH | HCOH | COOH

Ácido glucosacárico

Esteres: Son de importancia los ésteres fosfóricos que son intermedios en el metabolismo glucídico. Ej.: glucosa 1 - fosfato; glucosa 6 - fosfato; fructosa 1 - 6 difosfato.

$CH_2OPO_3H_2$
HCOH
HOCH
HCOH
HCOH
CH_2OH

Glucosa 1 fosfato

$CH_2OPO_3H_2$
C=O
HOCH
HCOH
HCOH
$CH_2OPO_3H_2$

Fructosa 1 - 6 difosfato

Aminas: Las hexosas aminas resultan de sustituir un grupo alcohólico por un grupo amino (NH_2). Los más importantes son las que resultan de sustituir el oxidrilo del carbono 2. Son la glucosamina y la galactosamina. Son reductores.

O
C—H
$HCNH_2$
HOCH
HCOH
HCOH
CH_2OH

Glucosamina

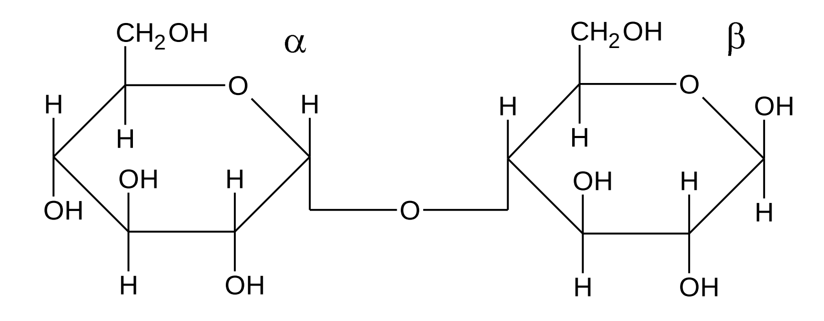
O
C—H
$HCNH_2$
HOCH
HOCH
HCOH
CH_2OH

Galactosamina

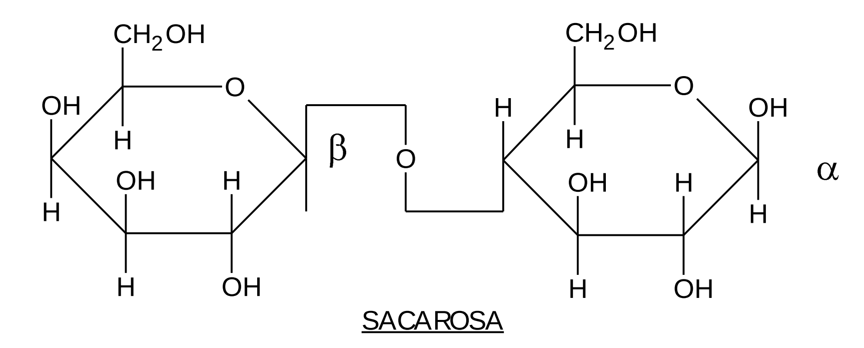
Disacáridos: Son glúcidos formados por la unión de dos monosacáridos con pérdida de una molécula de agua; esta unión se forma a expensas del grupo oxidrilo del aldehído o cetona potencial de un monosacárido y de un oxidrilo de un grupo alcohólico secundario del otro. Ej.: lactosa (galactosa + glucosa); sacarosa (glucosa + fructosa); maltosa (glucosa + glucosa).

Representación de Haworth de disacáridos

MALTOSA



LACTOSA



SACAROSA

Todos tienen sabor dulce. Existe cierta relación entre el sabor y la configuración espacial. Se ha observado que los derivados de la β glucosa son más amargos que los derivados de la α glucosa.

Sacarosa: Es el azúcar corriente, se la obtiene de la caña de azúcar y de la remolacha. No tiene poder reductor porque la unión glicosídica se establece entre el carbono uno de la glucosa donde está el grupo aldehído potencial (que es el reductor) y el carbono dos de la fructosa con la cual quedan bloqueados los dos grupos reductores. Se describe como alfa glucopiranosil -beta-fructofuranosa.

Lactosa: Es el azúcar de la leche. Está formado por glucosa y galactosa y tiene poder reductor.

Maltosa: Se encuentra en la malta soluble en agua, formada por dos moléculas de glucosa. Tiene poder reductor.

Trisacáridos: Son azúcares constituidos por tres moléculas de monosacáridos.

Rafinosa: Es un trisacárido no reductor formado por fructosa, glucosa y galactosa. Se encuentra en la melasa de la remolacha.

Polisacáridos: Son azucares constituidos por grandes moléculas de monosacáridos, no son reductores. No son dulces. Forman soluciones coloidales.

Almidón: Está constituido por dos tipos de polisacáridos. La amilosa y la amilopectina, ambas formadas por moléculas de glucosa, unidos en forma diferente. El almidón frente al iodo da color azul

La amilopectina: Se forma por uniones de glucosa entre los carbonos 1-4, y en forma ramificada por uniones de carbono alfa 1-6. Es un alimento de reserva de los vegetales y es la mayor fuente de hidratos de carbono en la alimentación del hombre.

La amilosa: Está formada por cadenas largas de 200 a 500 moléculas de alfa glucosa unidas por carbono 1-4.

Punto de ramificación α 1-6 en la amilo pectina

cadena α 1-4

Glucógeno: Se encuentra en el hígado y en el músculo como material de reserva, en menor cantidad en todos los otros órganos. Es soluble en agua y frente al iodo dá color caoba. Por hidrólisis con ácido dá glucosa. La estructura que forma al unirse es semejante a la amilopectina pero ésta es más compacta.

Celulosa: Es un polisacárido muy insoluble; forma parte de las paredes celulares de los vegetales. Está formado por moléculas de beta-glucosa, contrariamente al almidón y al glucógeno que lo están por alfa-glucosa; formado por largas cadenas de más de 1.000 unidades de glucosa asociada en manojos, que se retuercen sobre sí mismos y se agrupan para formar la fibra de celulosa. No puede ser utilizada como alimento para el hombre porque su tubo digestivo no tiene la enzima (celulosa) capaz de hidrolizarla. Es parte esencial de la madera, del algodón y papel.

Agar-agar: Se emplea corro soporte de medio de cultivo. También como laxante.

Quitina: Forma el esqueleto de insectos y crustáceos .

Pectina: Se encuentra en la pulpa de la fruta; con azúcar forma la jalea.

Mucopolisacáridos: Son polisacáridos complejos. Pueden ser ácidos o neutros.

TEMA VIII: LIPIDOS Y LIPOPROTEINAS

Ácidos grasos. Propiedades. Clasificación de los lípidos. Lípidos simples. Grasas neutras o acilgliceroles. Ceras. Lípidos complejos; fosfoglicéridos y glicolípidos. Esteroides. Terpenos. Vitaminas liposolubles. Lipoproteínas.

LIPIDOS

Los lípidos son componentes celulares insolubles en agua. Al ser insolubles en agua (que es un disolvente polar) pueden ser extraídos de las células por disolventes no polares como: cloroformo, éter o benceno. Los lípidos desempeñan funciones generales:

1.- Como componentes estructurales de las membranas;

2.- Sirven como fuente y reserva de energía para el organismo. Los hidratos de carbono aportan la energía habitual pero su reserva se agota rápidamente y si no hay aporte del exterior, el organismo recurre a los lípidos cuyas reservas son superiores;

3.- Sirven como aislantes y como soporte de diversos órganos; como protectores de las paredes celulares de las bacterias, de las hojas de las plantas superiores, exoesqueleto de insectos y piel de los vertebrados.

Algunas sustancias clasificadas entre los lípidos cumplen funciones biológicas importantes: vitaminas, hormonas, lipoproteínas, etc. Los bloques constructores de la molécula lipídica son los ácidos grasos. Es por ello que aunque se encuentren en estado libre sólo en trazas en la mayoría de las células y tejidos, hablaremos de ellos en detalle.

Ácidos grasos: Presentan las siguientes características generales:

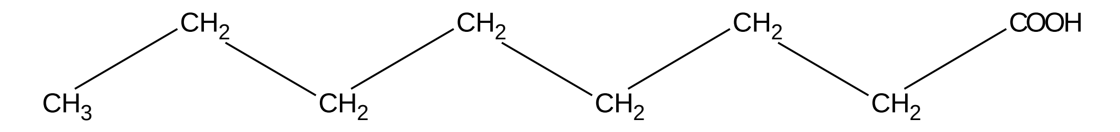
a. Todos poseen una larga cadena hidrocarbonada y un grupo carboxilo terminal. Ejemplo:

$$\underbrace{CH_3—CH_2—(CH_2)—CH_2}_{\text{cadena hidrocarbonada}}—\underbrace{COOH}_{\text{carboxilo}}$$

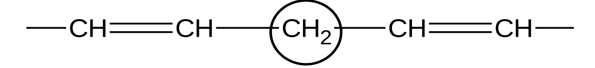
En cuanto a la cadena hidrocarbonada:

1.- El número de átomos de carbono es siempre par, con cadenas cuyas longitudes se hallan comprendidas entre los 14 y 22 átomos de carbono siendo los de 16 y 18 los más abundantes.

2.- En el espacio la cadena de carbono no sigue una línea recta, sino que lo hace en zig-zag en cuyos vértices se hallan los átomos de carbono. Ej.



3.- Las cadenas pueden ser saturadas o contener uno o más dobles enlaces. Son pocos los ácidos grasos que tienen enlaces triples. Es decir que la presencia o ausencia de dobles ligaduras permite dividir los ácidos grasos en saturados y no saturados, predominando los insaturados. Cuando hay dos o más enlaces dobles, están separados uno del otro por grupos metileno.



b. Los ácidos grasos difieren uno del otro por:
   - la longitud de su cadena;
   - número de enlaces dobles;
   - posición de los enlaces dobles.

c. Los ácidos grasos insaturados más abundantes son:

Son ácidos grasos esenciales {
oleico
linoleico
linolénico
araquidónico

d. Con respecto al ***punto de fusión:***

1.- Los ácidos grasos no saturados poseen un punto de fusión (PF) menor que los saturados.

2.- Además el (PF) depende del largo de la cadena: hasta C_{12} (ácido láurico) son líquidos y a partir de él son sólidos a temperatura ambiente. Es decir, que las cadenas cortas son volátiles y arrastrables por vapor de agua.

e. Con respecto a la ***solubilidad:***
Varía con el largo de la cadena. Son solubles en agua hasta C_{10} y a partir de él son solubles en solventes orgánicos.

<u>Configuración estructural de los ácidos grasos</u>

Los ácidos grasos saturados o insaturados difieren significativamente en sus configuraciones estructurales. En los ácidos grasos saturados la cadena hidrocarbonada puede existir en un número infinito de conformaciones porque cada uno de los enlaces sencillos del esqueleto carbonado posee completa libertad de rotación.
En los ácidos grasos insaturados la doble unión confiere mayor rigidez al enlace entre dos átomos de carbono e impide la rotación fácil alrededor del mismo. En este caso cabe la posibilidad (si son diferentes los grupos

funcionales que se encuentran unidos a dichos átomos de carbono) que están situados al mismo lado o en lado opuesto del plano correspondiente al doble enlace.
Se obtiene así dos isómeros espaciales: cis y trans.

Cis: Cuando los grupos funcionales se encuentran en el mismo lado del plano.

Trans: Cuando los grupos funcionales se encuentran en lados opuestos con respecto al plano.

H H
C=C
R R'

cis

H R'
C=C
R H

trans

Clasificación:

A. ***Lípidos simples***: Resultan de la esterificación de un ácido graso con un alcohol que puede ser el glicerol (o propanotriol) o el colesterol. Comprenden:
   - Grasas neutras o acilgliceroles
   - ceras

   a. **Grasas neutras o acilgliceroles**: Son los componente principales de los depósitos grasos. Químicamente son ésteres de ácidos grasos con el glicerol (o propanotriol)

CH_2OH
CHOH
CH_2OH

glicerol

+ R—C(=O)—OH

ácido graso

$- H_2O$ →

CH_2OH
CHOH
CH_2—O—C(=O)—R

monoacilglicerol

Cuando dos grupos oxidrilos de la glicerina se hallan esterificados con ácidos grasos se denominan diacil gliceroles (DAG). Cuando tres grupos oxhidrilos de la glicerina se hallan esterificados con ácidos grasos se denominan triacil gliceroles (TAG).

CH_2OH
CH—O—C(=O)—R'
CH_2—O—C(=O)—R

DAG

CH_2—O—C(=O)—R''
CH—O—C(=O)—R'
CH_2—O—C(=O)—R

TAG

Los TAG constituyen la mayor parte de las grasas neutras naturales, sin embargo en la naturaleza se encuentran también MAG y DAG.
Hay diferentes tipos de TAG:

1. Los que contienen una sola clase de ácidos grasos que se denominan TAG sencillos. Se nombran según el ácido graso que contienen. Ejemplo: tripalmitina, trioleína, etc.
2. Cuando contienen dos o más ácidos grasos diferentes que se denominan TAG mixtos.

Propiedades:

Punto de fusión: Depende de los ácidos grasos constituyentes. En general, aumenta con el número y longitud de los ácidos grasos saturados componentes. Ejemplo: el punto de fusión es más elevado si predomina el ácido esteárico (saturado) sobre el oleico (no saturado).

Propiedades químicas: Entre las propiedades químicas de las grasas tiene importancia:

1. ***Saponificación***: Haciendo hervir las grasas con ácidos o álcalis se logra su hidrólisis, es decir separación de ácidos grasos más glicerol con introducción de tres moléculas de agua. Cuando el proceso se realiza en presencia de álcalis se denomina saponificación porque se forman jabones con las sales alcalinas de los ácidos grasos.

$$\begin{array}{l} H_2C-O-C(=O)-R_1 \\ HC-O-C(=O)-R_2 \\ H_2C-O-C(=O)-R_3 \end{array} \xrightarrow{KOH} \begin{array}{l} CH_2OH \\ CH-OH \\ CH_2OH \end{array} + \begin{array}{l} R_1-COOK \\ R_2-COOK \\ R_3-COOK \end{array}$$

2. ***Adición de Iodo***: El Iodo puede fijarse al doble enlace de los ácidos grasos no saturados.

$$-CH=CH- \xrightarrow{I_2} -CHI-CHI$$

   La adición de iodo constituye un método para conocer el contenido de ácidos grasos no saturados. O sea que de acuerdo a la cantidad de iodo que capte será la cantidad de dobles enlaces que posee el ácido graso.

3. ***Oxidación***: Por acción del aire, humedad, luz, oxígeno, etc. los ácidos grasos no saturados se oxidan a nivel de las dobles ligaduras.

$$CH_3—(CH_2)_n—\overset{H}{\overset{|}{C}}=\overset{H}{\overset{|}{C}}—(CH_2)_n—COOH$$

$$CH_3—(CH_2)_n—\underset{\underset{O}{|}}{\overset{H}{\overset{|}{C}}}=\underset{\underset{O}{|}}{\overset{H}{\overset{|}{C}}}—(CH_2)_n—COOH$$

(with the two O atoms joined by a bond: O—O)

Por ruptura oxidativa del doble enlace pueden formar aldehídos y cetonas de olor desagradable (fenómeno de enranciamiento).

b. **Ceras**: Son ésteres de ácidos grasos con alcoholes monohidroxílicos que poseen alto número de átomos de carbono. Las ceras se encuentran como:

- recubrimiento protector de la piel, pelo, plumas;
- sobre las hojas y frutos de las plantas;
- sobre la cutícula del exoesqueleto de insectos.

Entre las ceras más comunes se encuentran:

- cera de abeja;
- cera de oveja, lanolina, etc.

B. ***Lípidos complejos***: Resultan de la combinación del glicerol (o inositol, o esfingosina) y ácidos grasos, a los que se agregan otros componentes (ácido fosfórico, moléculas aminadas, asufradas, etc.). Comprenden:

I. Fosfolípidos:

Fosfoglicéridos (ol = glicerol)
- ácido fosfatídico
- lecitinas
- cefalinas
- inositol fosfátidos

Fosfoesfingósidos (ol = esfingosina)
- esfingomielina

II. Glucolípidos:

1.- Cerebrósidos

2.- Gangliósidos

1.- *Fosfoglicéridos*: Se encuentran casi por completo en las membranas celulares. Están constituidos por glicerol esterificado con dos moléculas de ácidos grasos y una de ácido fosfórico. Según, que el ácido fosfórico se encuentre libre o unido a bases se obtienen los distintos fosfoglicéridos.

Acidos fosfatídicos: Son ésteres de glicerol con dos moléculas de ácidos grasos y una de ácido fosfórico.

El ácido fosfatídico menos un H del ácido fosfórico es el radical fosfotidil.

Lecitinas: En las lecitinas el radical fosfórico del ácido fosfatídico esta unido a la colina que es una base cuaternaria de amonio y por lo tanto con una carga positiva.

$$NH_4 + \longrightarrow HO-CH_2-CH_2-N^+(CH_3)_3$$

Se sustituyen tres hidrógenos del NH_4 por radicales metilo, y otro etanol y obtenemos: trimetil etanol amonio o colina.

Cefalinas: El radical fosfórico se encuentra unido a la etanolamina (colamina) o a la serina.

$$HO-CH_2-CH_2-NH_2$$

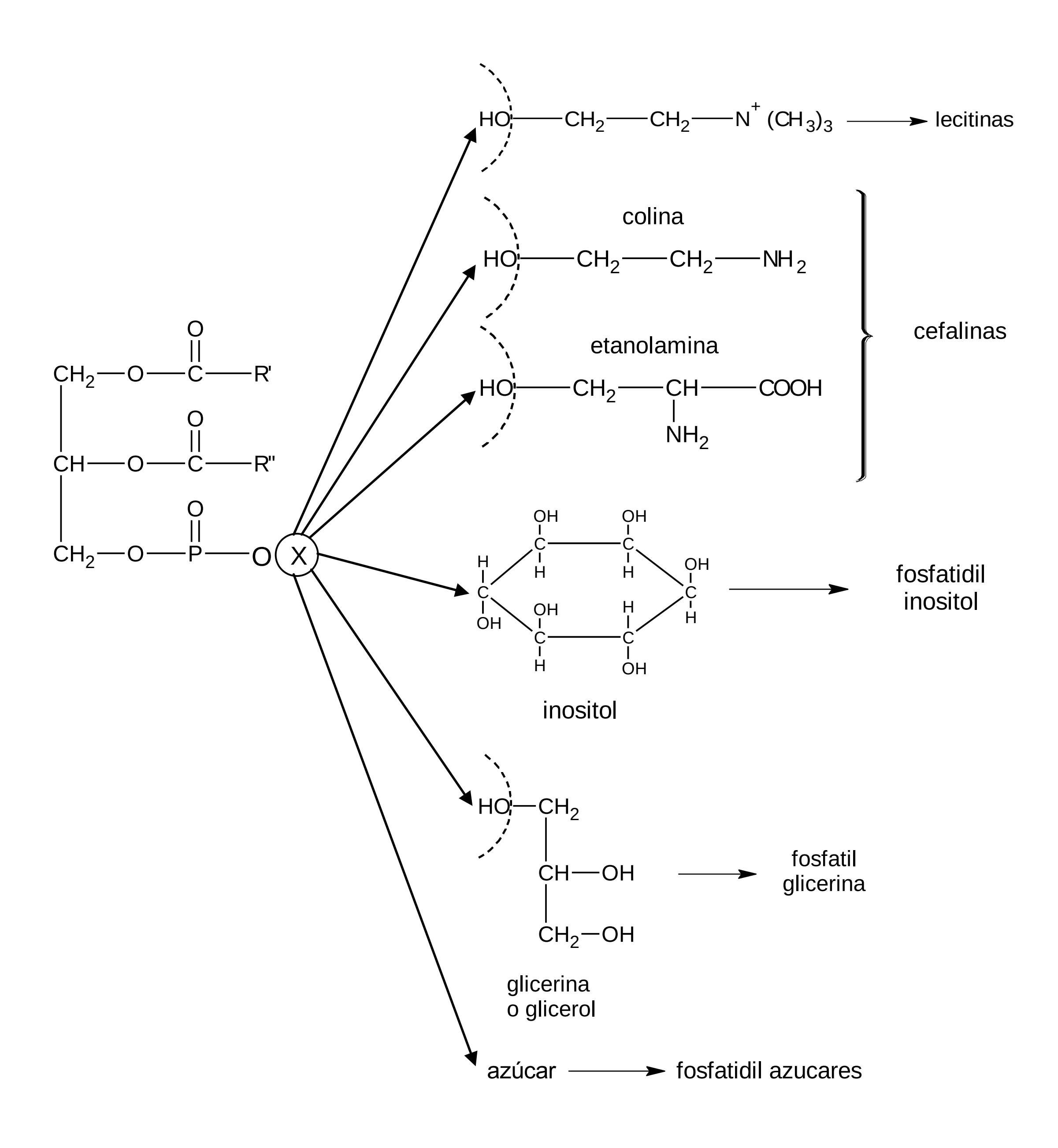
etanol amina

$$HO-CH_2-CH(NH_2)-COOH$$

serina

Plasmalógenos: Son muy abundantes en células musculares y nerviosas. En los plasmalógenos el ácido fosfórico se encuentra esterificado a la colina, un $OH-$ a un ácido graso de cadena larga, y el otro $OH-$ unido por una cadena alifática larga mediante enlace éster alfa-beta insaturado.

Resumiendo:



O
CH2—O—C—R'
O
CH—O—C—R''
O
CH2—O—P—O X
HO—CH2—CH2—N+ (CH3)3
lecitinas
colina
HO—CH2—CH2—NH2
etanolamina
HO—CH2—CH—COOH
NH2
cefalinas
OH
C
H
fosfatidil
inositol
inositol
HO—CH2
CH—OH
CH2—OH
fosfatil
glicerina
glicerina
o glicerol
azúcar
fosfatidil azucares

Propiedades de los fosfoglicéridos:

a. Se encuentran casi por completo en las membranas celulares. En las grasas de depósito hay cantidades muy pequeñas.

b. Todos los fosfoglicéridos poseen una cabeza polar y dos colas hidrocarbonadas no polares. Son lípidos anfipáticos o sea que en agua forman micelas.



c. Habitualmente contienen un ácido graso saturado y otro no saturado (en posición dos de la glicerina) por lo que expuestos al aire se oscurecen por la tendencia a oxidarse.

2.- *Fosfoesfingósidos o esfingolípidos*: Se encuentran en tejido cerebral y nervioso. Su núcleo es la esfingosina que es una amino alcohol insaturado de 18 átomos de carbono con una función amina el penúltimo carbono y alcohol en la última.

$$CH_3 - (CH_2)_{12} - CH = CH - CHOH - \underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{CH}} - CH_2 - OH$$

Lo representaremos así:

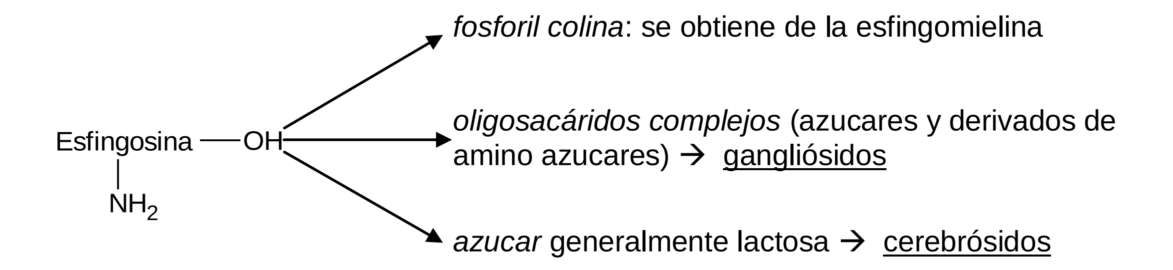
$$\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{\text{Esfingosina}}} - OH$$

Se los clasifica en:

a. ***Esfingolípidos simples:*** Como los cerámidos en los que la función amina está bloqueada por un ácido graso y la función alcohol libre.

$$\underset{\displaystyle NH_2 - \text{Ac. graso}}{\underset{|}{\text{Esfingosina}}} - OH$$

b. ***Esfingolípidos complejos:*** En los cuales además de tener el ácido graso en la función amina se le agregan distintos tipos de radicales que se fijan a la función alcohol.



Los lípidos descriptos hasta aquí se llaman a menudo <u>saponificables</u>, es decir, que dan jabones calentándolos con álcalis.
Las células contienen otra clase de lípidos que se denominan <u>insaponificables</u> ya que no experimentan hidrólisis que son: esteroides y terpenos.

Esteroides: dijimos que:

a. *Compuestos alicíclicos* son sustancias cuyos carbonos se unen entre sí formando un ciclo.

Ejemplo:

$H2$

H_2 H_2

H_2 H_2

H_2

b. *Compuestos aromáticos* son los que derivan del benceno cuya fórmula es:

CH

HC CH

HC CH

CH

c. Su característica es la presencia de doble ligadura. Existen hidrocarburos aromáticos superiores que están formados por condensación de dos o más núcleos bencénicos y son:

naftaleno

antraceno

I II III

fenantreno

El fenantreno con cadena alicíclica en el ciclo III forma el ciclo pentano fenantreno.

CH_2 CH_2 CH_2

Los esteroides derivan de este ciclo. Los más importantes son: hormonas, ácidos biliares. Dentro de los esteroides se encuentran los esteroles que tienen un grupo oxidrilo en C_3 y una cadena ramificada en C_{17}. El colesterol es el esterol más importante.

CH_3 CH_3 HO 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17

Tiene C_3 un OH.

$C_5 C_6$ doble enlace.

C_{10} y C_{13} metilos (CH_3).

C_{17} una cadena lateral con 8 átomos de carbono.

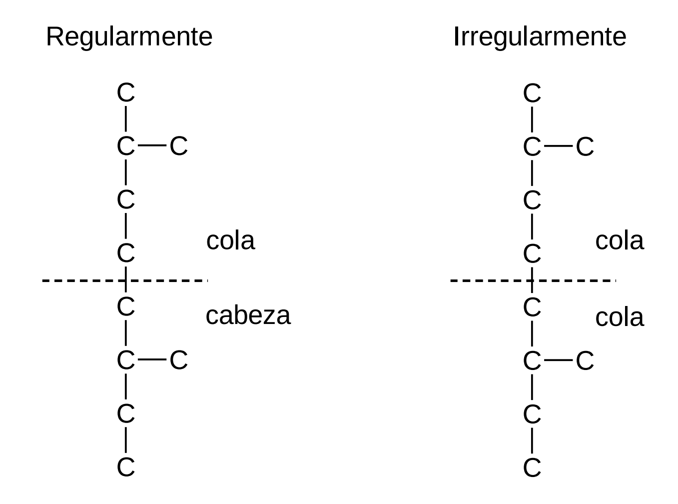
Terpenos: Están constituidos por múltiples unidades de un hidrocarburo de cinco átomos de carbono. Ejemplo:

CH_3

$CH{=}C{-}CH{=}CH_2$ 2 metil 1-3 butadieno o isopreno

1 2 3 4 → numero de carbonos

Los terpenos pueden ser moléculas lineales o cíclicas. Se ordenan regularmente o irregularmente.



Vitaminas liposolubles:

Las vitaminas son sustancias vitales que en pequeñas cantidades se necesitan para la función celular, y que algunas especies son incapaces de sintetizar y deben obtenerla de fuentes exógenas.
Se dividen en dos clases: hidrosolubles y liposolubles.
Las vitaminas liposolubles son: A, E, K y D
Las tres primeras derivan de unidades isoprenoides; la última es un derivado esteroide.

Vitamina A

Se encuentra solamente en los tejidos animales. Aunque las plantas carecen de vitamina A tienen un grupo de sustancias llamadas carotenos que actúan como precursores de la vitamina A. Se encuentra en dos formas químicas principales: A_1 y A_2 (retinol$_1$ y retinol$_2$). Químicamente son alcoholes que contienen anillos alicíclicos de seis átomos de carbono con cadenas laterales constituidas por dos unidades de isopreno.
A_1 difiere de A_2 en que tiene un doble enlace más.

$A_1 \rightarrow$ predomina en animales superiores

$A_2 \rightarrow$ predomina en aceite de hígado de pescado.

La larga cadena isoprenoide es la responsable por sus múltiples dobles enlaces de una gran capacidad de absorción lumínica. A través de esta propiedad la vitamina A está relacionada con los fenómenos bioquímicos de la visión y su carencia produce ceguera nocturna, porque los receptores lumínicos en la retina que son sensibles a la penumbra no responden normalmente.

A_1

A_2

Vitamina E : Contiene un sistema aromático (derivado del benceno) portador de un grupo hidroxilo y una cadena lateral isoprenoide.

Una de sus características más importantes es su acción antioxidante, protegiendo a las otras vitaminas liposolubles de la oxidación y a los ácidos grasos poliinsaturados de los tejidos del ataque del O_2 molecular sobre los dobles enlaces.

Vitamina K o antihemorrágica: Se encuentra en dos formas: K_1 y K_2. Se trata de una naftoquinona con cadena lateral isoprenoide de diferente longitud.

K_1

La deficiencia de vitamina K produce una coagulación defectuosa de la sangre.

<u>Vitamina D:</u> La más importante es la D_2 o calciferol que se obtiene a partir del ergosterol.

Ergosterol

Irradiación

La deficiencia de vitamina D origina anomalías en el metabolismo del calcio y fósforo y produce cambios en la estructura de los huesos y dientes. En los niños este estado se conoce como raquitismo; en los adultos como osteomalacia.

<u>Lipoproteínas</u>:

Los lípidos se asocian con ciertas proteínas específicas para formar lipoproteínas, entre las cuales la mejor conocida son las lipoproteínas de transporte del plasma sanguíneo. Actúan a modo de vehículos para el transporte de lípidos desde el intestino delgado hasta el hígado y desde ésta hasta los depósitos grasos y diversos tejidos. En el plasma sanguíneo se hallan lipoproteínas cuya clasificación se basa en su densidad.:

a. alta densidad o alfalipoproteína
b. muy baja densidad o prebetalipoproteína
c. baja densidad o betalipoproteína
a. transporta mayor proporción de fosfolípidos
b. transporta mayor proporción de triacilglicéroles
c. transporta mayor proporción de colesterol

La estructura precisa de las lipoproteínas no es conocida, pero la proteína se halla aparentemente, localizada en la superficie externa, donde forma una cubierta hidrofílica delgada alrededor de parte de la estructura lipídica micelar.

TEMA IX. PROTEINAS

Aminoácidos: principales aminoácidos constituyentes de las proteínas. Clasificación. Aminoácidos poco frecuentes y no proteínicos. Propiedades generales de los aminoácidos. Reacciones químicas. Péptidos: estructura. Propiedades ácido-básicos, ópticas, químicas.

Proteínas: composición, tamaño de la molécula, conformación, funciones, comportamiento en solución; propiedades ácido-básicas. Precipitación como sales; separación por diferencia de solubilidad. Estructuras de las proteínas: nativa o primaria, secundaria, terciaria y cuaternaria.

Aminoácidos.

Son compuestos orgánicos constituidos por C, H, N y O. Una molécula de aminoácido está compuesta por una cadena hidrocarbonada sustituida con dos grupos funcionales que son: un grupo carboxilo (ácido) y un grupo amino (básico), este grupo amino puede encontrarse en C alfa, beta, gamma, etc. Nos ocuparemos en este capítulo de los alfa aminoácidos por ser éstos los principales constituyentes de las proteínas.

Principales aminoácidos constituyentes de las proteínas:

Los aminoácidos hallados comúnmente en las proteínas son veinte. Estos se encuentran ordenados en muchas secuencias distintas, de modo tal que pueden formar numerosos tipos de proteínas. Es así que por ejemplo las tres mil proteínas o más que existen en una célula de E. coli están integradas tan solo por 20 pequeñas moléculas diferentes las cuales forman polímeros (proteínas) con una secuencia característica para cada proteína. Todos estos aminoácidos (excepto la prolina) presentan en común el poseer un grupo carboxilo libre ($-\mathrm{COOH}$) y un grupo amino ($-\mathrm{NH_2}$) libre en el C alfa. En la prolina el grupo amino ($-\mathrm{NH_2}$) está sustituido por lo que se trata de un iminoácido. Todos estos aminoácidos poseen un radical hidrocarbonado (R) característico.

Clasificación:

Se han propuesto varios métodos para clasificar los aminoácidos sobre las bases de sus grupos R. El más significativo se funda en la polaridad de estos grupos R. Existen 4 clases principales:

1.- No polares o hidrófobos

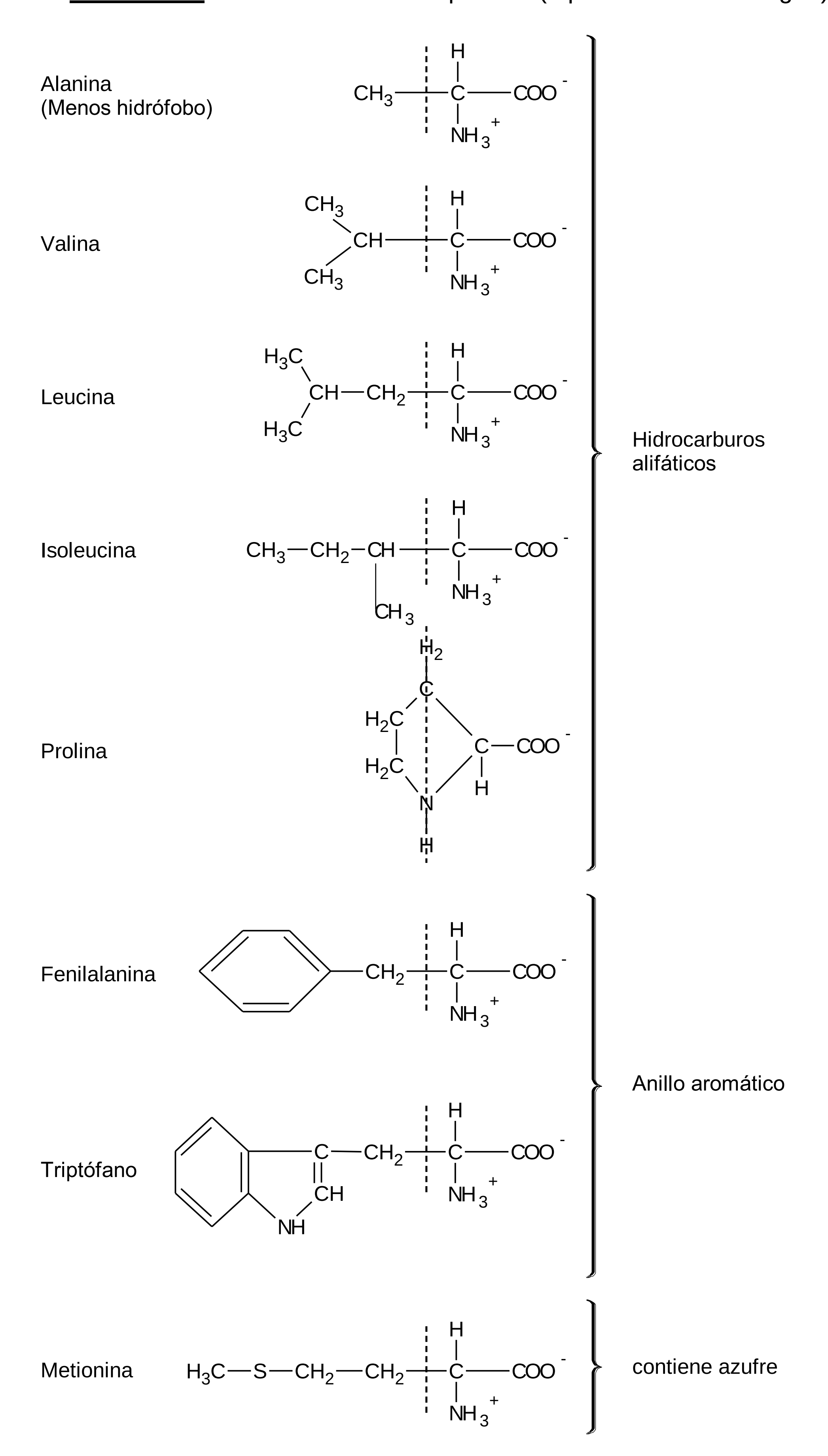
2.- Polares, pero sin carga

3.- Con carga positiva.

4.- Cargados negativamente.

Esta clasificación se realiza en base a un rango de pH entre 6,0 - 7,0 que es la zona del pH intracelular. Dentro de cada clase existen marcadas variaciones en el tamaño, la forma y la polaridad de los grupos R.

1.- **GRUPOS R**: hidrófobos o sea no polares (o poco solubles en agua).



Hidrocarburos alifáticos

Anillo aromático

contiene azufre

Aminoácidos con grupo R polares sin carga: (pero pueden establecer enlace hidrógeno con el agua)

Glicocola o glicina — $H-CH(NH_3^+)-COO^-$

(H) No influye en la polaridad del NH_3^+ y COO^- de la molecula porque el átomo de hidrógeno es muy pequeño para influir

Serina — $HO-CH_2-CH(NH_3^+)-COO^-$ (X)

(X) La polaridad se debe a los OH

Treonina — $H_3C-CH(OH)-CH(NH_3^+)-COO^-$ (X)

Cisteína — $HS-CH_2-CH(NH_3^+)-COO^-$

El grupo SH tiende a perder el protón por ionización

Tirosina — $HO-C_6H_4-CH_2-CH(NH_3^+)-COO^-$ (X)

Asparagina — $NH_2-C(=O)-CH_2-CH(NH_3^+)-COO^-$

Glutamina — $NH_2-C(=O)-CH_2-CH_2-CH(NH_3^+)-COO^-$

La polaridad se debe a los grupos amídicos

2.- **Aminoácidos con grupos R cargados**: (negativamente y positivamente)

Acido aspártico — $^-O-C(=O)-CH_2-CH(NH_3^+)-COO^-$

Acido glutámico — $^-O-C(=O)-CH_2-CH_2-CH(NH_3^+)-COO^-$

aminoácidos ácidos

Lisina $\overset{+}{N}H_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-\underset{NH_3^+}{\overset{H}{C}}-COO^-$

Arginina $NH_2-\underset{NH_2^+}{\overset{}{C}}-NH-CH_2-CH_2-CH_2-\underset{NH_3^+}{\overset{H}{C}}-COO^-$

aminoácidos básicos

3.- **Aminoácidos poco frecuentes y no proteínicos**.

Además de los 20 aminoácidos corrientes, existen otros que han sido aislados de los hidrolizados de unos pocos tipos especializados de proteínas. Todos son derivados de los aminoácidos normales. Entre ellos tenemos la 4-hidroxiprolina derivado de la prolina que se encuentra con cierta frecuencia en la proteína fibrosa colágeno y en algunas proteínas de plantas, la hidroxilisina derivado de la lisina, etc.

4.- **Aminoácidos no proteicos**

Además de los 20 aminoácidos corrientes y de otros pocos frecuentes de las proteínas se conocen unos 150 aminoácidos más que se encuentran en diferentes células y tejidos en forma libre o combinada pero nunca formando parte de las proteínas. La mayor parte de ellos son derivados de los alfa-aminoácidos hallados en las proteínas, pero también se conocen beta, gamma y delta aminoácidos. Algunos aminoácidos no proteicos actúan como precursores importantes o intermediarios en el metabolismo así por ejemplo la beta alanina es el precursor de la vitamina ácido-pantoténico, la citrulina y la ornitina son intermediarios en la síntesis de la arginina.

Propiedades Generales de los aminoácidos

- **Propiedades ácido-básicas**: el conocimiento de estas propiedades de los aminoácidos es extremadamente importante en la comprensión y el análisis de las propiedades de la proteína. Esta propiedad sirve también para la identificación y valoración de los diferentes aminoácidos. Los aminoácidos cristalizados poseen puntos de fusión o de descomposición relativamente altos (más de 200º C). Son muchos más solubles en agua que en disolventes menos polares. Los aminoácidos en solución acuosa se encuentran en forma de iones dipolares o iones hídricos.

$R-\underset{H}{\overset{NH_3^+}{C}}-COO^-$

El grupo carboxilo (-COOH) de los aminoácidos es más fuerte que el grupo (-COOH) de los ácidos alifáticos. Por ej.: el ácido acético CH_3-COOH

Lo que ocurre es que el grupo amino cercano con carga positiva tiende a repeler el protón del carboxilo (-COOH) de este modo aumenta su tendencia a la disociación. El grupo amino es una base más débil que el grupo amino ($-NH_2$) de los aminos alifáticos.

- **Propiedades ópticas**: Todos con excepción de la glicocola hacen virar el plano de la luz polarizada.

- **Reacciones químicas**: Las reacciones características de los aminoácidos son los de sus grupos funcionales, es decir, las de los grupos alfa (-COOH) y alfa ($-NH_2$), así, como la de los grupos funcionales presentes en las cadenas laterales. Los grupos alfa (-COOH) de los alfa ($-NH_2$) experimentan reacciones orgánicas bien conocidas como por ej.: formación de sales con los metales, ésteres con los alcoholes y por calentamiento con $Ba(OH)_2$, se descarboxila dando aminas.

- **Reacciones del grupo amino** ($-NH_2$): Este grupo puede reaccionar con haluros o anhídridos de ácidos. Una de las reacciones del grupo ($-NH_2$) más características es la reacción de la ninhidrina que puede utilizarse para valorar cuantitativamente los aminoácidos. Los grupos alfa ($-NH_2$) reaccionan reversiblemente con los aldehídos formando compuestos llamados "bases de Schiff" que son muy débiles.

$$R'-CH=O \;+\; H_2N-CH(R)-COOH \;\rightleftharpoons\; H_2O \;+\; R'-CH=N-CH(R)-COOH$$

Bases de Schiff

Además de estas reacciones los aminoácidos pueden llevar a cabo reacciones típicas de otros grupos funcionales que se encuentran en su cadena lateral.

Péptidos:

Definición: Son compuestos orgánicos que se obtienen por hidrólisis parcial de las largas cadenas polipeptídicas de las proteínas o síntesis en el laboratorio. Están constituidos por dos o más unidades de aminoácidos, son compuestos de bajo peso molecular.

Los aminoácidos constituyentes están unidos por un enlace tipo amida sustituido que se conoce como enlace peptídico y es un enlace covalente característico de este tipo de compuesto. Si un péptido está constituido por 2 unidades de aminoácidos se denomina dipéptido, si está constituido por 3 unidades de aminoácidos se denomina tripéptido, y así sucesivamente. Cuando el número de unidades de aminoácidos constituyente es grande se denomina polipéptido.

Si los polipéptidos están constituidos por un solo tipo de aminoácidos se denomina monopéptido y si están constituidos por varios tipos de aminoácidos se denomina heteropéptido.

El enlace peptídico se forma entre el grupo (-COOH) de un aminoácido y el grupo ($-NH_2$) de otro aminoácido con pérdida de agua.

$$R'-CH(NH_2)-C(=O)-OH + H-NH-CH(COOH)-R \longrightarrow H_2O + R'-CH(NH_2)-C(=O)-NH-CH(COOH)-R$$

Enlace peptídico

Nomenclatura: Los péptidos se nombran comenzando por el aminoácido que tiene el grupo amino libre dando a cada aminoácido el nombre de su raíz terminado en **il** hasta llegar al aminoácido que constituye el otro extremo y que tiene el grupo (-COOH) libre, cuyo nombre no se modifica.

$$HO-H_2C-CH(NH_2)-C(=O)-NH-CH_2-C(=O)-NH-CH(COOH)-H_2O \longrightarrow$$ OH SERIL-glicil-tirosina

Serina Glicina Tirosima

Péptidos y polipéptidos naturales: Existen péptidos naturales que tienen interés fisiológico como el glutation que es un tripéptido formado por ácido glutámico-cisteína y glicocola, y hormonas hipofisiarias que no derivan de la hidrólisis parcial de proteínas. Existen también otros péptidos de interés farmacológico como los antibióticos que tampoco derivan de las proteínas.

Propiedades ácido-básicas de los péptidos: Para explicar las propiedades ácido-básicas de los péptidos estudiaremos la disposición espacial de la cadena peptídica.

R, NH_3^+, C, H, C=O, O^- — H_3N^+, R', C, O=C, H, O^- — R_2, NH_3^+, C, H, COOH

De este esquema se deduce que solamente se encuentra libre el grupo amino y el grupo (-COOH) de los aminoácidos que constituyen los extremos de la cadena. Por lo tanto las propiedades ácido-básicas de los péptidos está determinada por los grupos ($-NH_2$) terminales y además por los grupos R que son capaces de sufrir una ionización. ¿Qué quiere decir con capacidad de ionización?. Quiere decir que ambos forman iones. El grupo amino es una base

por lo tanto acepta un protón y se carga positivamente; el grupo (-COOH) es un ácido por lo tanto tiene capacidad para ceder un protón y cargarse negativamente.

¿Qué pasa con los grupos R?

$R = -CH_2-CH_2-C(=O)O^-$ Acido glutámico

$R = -CH_2-C(=O)O^-$ Acido Aspártico

$R = -CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-NH_3^+$ Lisina

Se tiene una larga cadena que sirve como eje alrededor del cual van apareciendo distintas cadenas laterales con grupos funcionales distintos. Si predomina el ácido aspártico en las cadenas laterales aparecerán numerosos grupos carboxílicos y la cadena eje resultará rica en cargas negativas. Si predomina la lisina la cadena eje resultará rica en cargas positivas.

Propiedades ópticas de los péptidos

Se dijo que todos los aminoácidos muestran actividad óptica, es decir, que pueden desviar el plano de la luz polarizada al ser examinados en un polarímetro. En el caso de los péptidos relativamente cortos la actividad óptica total observada es una función aditiva aproximada de las actividades ópticas de los aminoácidos componentes de ese péptido. En el caso de cadenas peptídicas largas la rotación total del plano de la luz polarizada no es ya una función aditiva. La importancia de la actividad óptica se la verá luego al estudiar las proteínas. Para que una sustancia sea ópticamente activa debe tener por lo menos en su constitución un C asimétrico, es decir, un C cuyas valencias están saturadas por átomos o grupos distintos.

Reacciones químicas de los péptidos

Los grupos aminoterminales de los péptidos experimentan idénticas clases de reacciones químicas que los grupos alfa ($-NH_2$) de los aminoácidos libres tales como la acilación y las reacciones con el 2,4-dinitrofenilfluorobenzeno o con el fenilisotiosianato. De modo similar el grupo (-COOH) terminal de un péptido puede ser esterificado o reducido. Los diversos grupos R de los diferentes restos aminoácidos encontrados en péptidos dan visualmente las mismas reacciones características y pruebas coloreadas que las descriptas para los aminoácidos libres. El resto amino ácido terminal de los péptidos reaccionan también cuantitativamente con la ninhidrina para formar derivados coloreados;

esta reacción se emplea para la identificación y determinación cuantitativa de los péptidos mediante procedimientos electroforéticos y cromatográficos. Una reacción coloreada muy empleada que dan los péptidos y las proteínas y no la producen los aminoácidos libres es la reacción del Biuret. El tratamiento de un péptido o de una proteína con $CuSO_4$ y álcalis produce un complejo purpúreo del Cu^{++} y el péptido, que puede medirse cuantitativamente en un espectro fotómetro.

Proteínas:

Definición: Son compuestos orgánicos de elevado peso molecular constituidos por largas cadenas de aminoácidos unidos entre sí por enlaces peptídicos. Son moléculas orgánicas más abundantes en el interior de las células pues contribuyen el 50% o más de su peso seco y son de gran importancia biológica por las múltiples funciones que cumplen.

Composición

Se han aislado muchas proteínas en forma pura y cristalina, todas contienen carbono, hidrógeno, nitrógeno y oxígeno y casi todas también azufre. Hay proteínas que contienen elementos adicionales particularmente fósforo, hierro, zinc, cobre. Practicamente todo el N_2 del cuerpo se encuentra en las proteínas, puesto que las otras sustancias nitrogenadas, aunque son de gran importancia biológica, constituyen una mínima fracción de la célula en general.

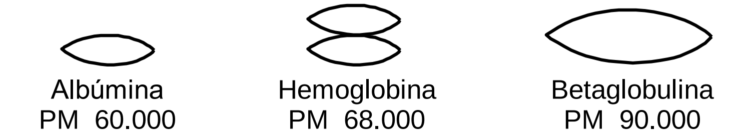
En las moléculas proteicas los sucesivos restos aminoácidos se hallan unidos covalentemente entre sí formando largos polímeros no ramificados. Están unidos en una ordenación de cabeza a cola mediante uniones sustituidas, llamadas enlaces peptídicos, producidas por eliminación de los elementos del agua entre el grupo carboxilo de un aminoácido y el grupo amino del siguiente. Tales polímeros reciben el nombre de cadenas polipeptídicas, pueden contener centenares de unidades de aminoácidos y es posible que haya varias cadenas peptídicas en una molécula proteica. Las proteínas no son sin embargo, meramente polímeros al azar, de longitud variable, cada tipo de molécula proteica posee una composición química específica, peso molecular y una secuencia ordenada de sus aminoácidos estructurales. Las proteínas según su composición se dividen en dos clases principales: simples y conjugadas.

Las proteínas simples: Son aquellas que por hidrólisis producen solamente aminoácidos, sin ningún otro producto principal, orgánico o inorgánico.

Las proteínas conjugadas: Son aquellas que por hidrólisis producen no solamente aminoácidos, sino también otros componentes orgánicos o inorgánicos. La porción no amino-ácida de una proteína conjugada, se denomina grupo prostético. Las proteínas conjugadas pueden clasificarse de acuerdo a la naturaleza química de sus grupos prostéticos. De este modo tenemos nucleoproteínas y lipoproteínas, las cuales contienen ácidos nucleicos y lípidos respectivamente, así como fosfoproteínas, metaloproteínas y glucoproteínas.

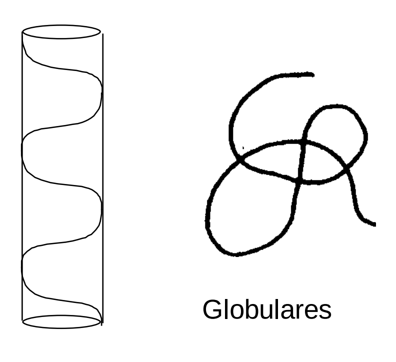
Tamaño de la molécula: El peso molecular (PM) de las proteínas varía según el tipo de molécula proteica, así hay proteínas que tienen un peso molecular de 6.000 y otras que pueden tener un peso de 1.000.000 o más. Aún entre las proteínas que desempeñan el mismo tipo de funciones, no se pueden establecer generalizaciones sobre el tamaño. El límite superior del peso

molecular de las proteínas sólo puede ser establecido arbitrariamente, ya que depende de la definición de los términos proteína y molécula. Existen diversos procedimientos para determinar el peso molecular de una proteína pero todos son de difícil realización y requieren delicados aparatos y técnicas muy cuidadosas. Las dificultades provienen de que los métodos empleados no solo dependen del peso molecular de las proteínas, sino que influyen otros factores como la forma de la molécula. Ejemplo:



Otro factor que dificulta la determinación del peso molecular es el hecho de que existen proteínas en forma de complejos de PM y estabilidad muy elevados, por ej. la insulina, su unidad elemental está constituida por dos unidades de PM 6.000, pero en muchas circunstancias se presenta como una molécula de PM 36.000 por asociación de unidades más pequeñas. A pesar de estos inconvenientes hay buenas concordancias entre los distintos procedimientos.

Conformación de las proteínas: Cada tipo de molécula proteica, en su estado nativo, posee una forma tridimensional característica que es conocida como su conformación. Las proteínas pueden clasificarse en dos clases principales según su conformación: proteínas fibrosas y proteínas globulares.



Las proteínas fibrosas son materiales físicamente resistentes, insolubles en agua o en disoluciones salinas diluidas. Se hallan constituidas por cadenas polipeptídicas ordenadas de modo paralelo a lo largo de un eje formando fibras o láminas largas. Las proteínas fibrosas son los elementos básicos estructurales en el tejido conjuntivo de los animales superiores, tales como el colágeno de los tendones y la matriz de los huesos, la alfa-queratina del cabello, cuerno, cuero, uñas y plumas y la elastina del tejido conjuntivo elástico, otra proteína fibrosa muy importante es el fibrinógeno responsable de la coagulación sanguínea.

Las proteínas globulares, por otra parte están constituidas por cadenas polipeptídicas, plegadas estrechamente de modo que adoptan formas esféricas o globulares compactas. La mayoría de las proteínas globulares son solubles en los sistemas acuosos y difunden con facilidad. Desempeñan una función móvil o dinámica en la célula. De la gran cantidad de proteínas que se

conocen, casi todas son globulares, como lo son los anticuerpos, algunas hormonas y muchas proteínas que desempeñan una función de transporte tales como la seroalbúmina y la hemoglobina. Algunas proteínas se hallan situadas entre los tipos fibrosos y globulares, como las proteínas fibrosas, estén constituidas por largas estructuras y a semejanza de las proteínas globulares son solubles en las disoluciones acuosas salinas.

Función de las proteínas: Las proteínas pueden clasificarse también de acuerdo a la función que desempeñan. Daremos a continuación un esquema reducido de clasificación de las proteínas según su función:

a. Enzimas: ribonucleasa, tripsina, etc.
b. Proteínas de reserva: ovoalbúmina, caseína, etc.
c. Proteína transportadora: hemoglobina, seroalbúmina, mioglobina, etc
d. Proteínas contráctiles: miosina, actina, etc.
e. Proteínas protectoras en la sangre de los vertebrados: anticuerpos, complemento, fibrinógeno, etc.
f. Toxinas: toxina diftérica, veneno de serpientes, etc.
g. Hormonas: insulina, hormona del crecimiento, etc.
h. Proteínas estructurales: colágeno, alfa-queratina, etc.
i. Mucoproteínas: secreciones mucosas.

Comportamiento en solución de las proteínas

Daremos una breve descripción de los principios físicos en que se basa el comportamiento de las proteínas en solución. En estos principios se basan la mayoría de los métodos destinados a determinar la forma y peso molecular de las proteínas y las técnicas empleadas en su separación y purificación.

Propiedades ácido, básicas de las proteínas: El comportamiento ácido-básico de las proteínas globulares nativas e intactas en disolución está determinado, en gran medida, por el número, relativamente grande del grupo R ionizables de los diversos aminoácidos; los grupos alfa amino y alfa-carboxilo, situados en los extremos de las cadenas peptídicas, aportan una contribución muy pequeña. De acuerdo a su composición, las proteínas pueden comportarse como moléculas anfóteras es decir que pueden reaccionar como ácido o como base según el pH del medio en que se encuentran disueltas. Es así que si una proteína está disuelta en un medio con un pH tal que sus cargas positivas y negativas estén equilibradas, decimos que estamos en el punto isoeléctrico que es el pH en el cual no hay migración de partículas protéicas hacia ninguno de los polos de una cuba electrolítica. Ahora, si el pH es superior que el punto isoeléctrico una proteína poseerá una carga neta negativa y migrará hacia el ánodo de la cuba electrolítica y esa carga negativa aumentará en magnitud a medida que aumente el pH. Análogamente a cualquier pH por debajo del punto isoeléctrico, la proteína poseerá una carga neta positiva y se moverá hacia el cátodo. Tanto la curva de valoración como el pH isoeléctrico de la proteína pueden cambiar significativamente en presencia de sales

neutras, las cuales influyen en el grado de ionización de los diferentes tipos de grupos R. El comportamiento ácido-básico de las proteínas es utilizado directamente en dos métodos, para la separación y el análisis de mezclas proteicas: la electroforesis y la cromatografía de intercambio iónico.

Precipitación de las proteínas en forma de sales: La mayor parte de las proteínas pueden precipitarse en su disolución acuosa por la adición de ciertos ácidos tales como el tricloroacético y el perclórico, los cuales forman con la proteína sales insolubles en ácido. Estos reactivos se emplean para aclarar los fluidos biológicos o extractos celulares antes de realizar el análisis para determinar la existencia de moléculas de bajo peso molecular, tales como la glucosa y los aminoácidos. Otros precipitantes análogos de las proteínas son los ácidos tungstico y fosfotungstico. Las proteínas también pueden ser precipitadas por cationes como el Zn^{++} y el Pb^{++}.

Separación por diferencia de solubilidad

La solubilidad de las proteínas globulares en los sistemas acuosos varían mucho, estas diferencias pueden utilizarse para lograr la separación de mezclas de proteínas. Se han reconocido cuatro variables importantes que influyen en dicha solubilidad:

1.- pH

2.- fuerza iónica

3.- propiedades dieléctricas del disolvente

4.- temperatura

Efecto del Ph: En ausencia de sales, algunas proteínas son virtualmente insolubles a su pH isoeléctrico.

Puesto que las distintas proteínas poseen diferentes pH isoeléctricos, pueden separarse unas de otras mediante la técnica conocida como precipitación isoeléctrica. Cuando se ajusta el pH de una mezcla de proteínas al pH isoeléctrico de uno de sus compuestos, gran parte o todo el componente precipitará y sólo quedarán en solución aquellas proteínas cuyo pH isoeléctrico esté por arriba o por debajo de ese pH.

Efecto de la fuerza iónica: (Concentración salina). Las sales neutras ejercen notorios efectos sobre la solubilidad de las proteínas globulares. A bajas concentraciones de sales la solubilidad aumenta, este fenómeno recibe el nombre de solubilidad por salado. Cuando la concentración de las sales aumenta, la solubilidad de las proteínas disminuye de nuevo, y a concentraciones altas de sales la proteína puede precipitarse completamente, a este efecto se lo llama precipitación por salado y/o simplemente salado. Los efectos de aumento o disminución de la solubilidad por las sales constituye un procedimiento importante para la separación de las proteínas de una mezcla.

Efecto del disolvente: La adición de disolventes orgánicos neutros miscibles en agua, tales como el etanol, y la acetona, disminuye la solubilidad en agua de la mayor parte de las proteínas, hasta el extremo que precipitan de la solución

en que se encuentran.

Efecto de la temperatura: Dentro de un intervalo limitado, entre 0º C y 40º C, la mayor parte de las proteínas son más solubles que al aumentar la temperatura pero con algunas excepciones. Por encima de 40º C a 50° C, la mayor parte de las proteínas son más inestables cada vez y comienzan a desnaturalizarse, por lo común con pérdida de solubilidad en la zona de pH neutro.

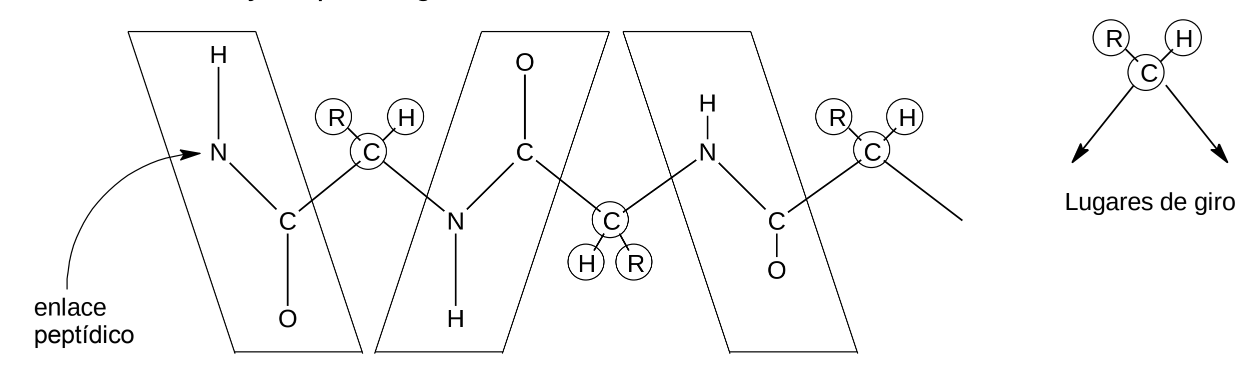
Estructura de las proteínas: Cada proteína se caracteriza por tener no solo una proporción definida de aminoácidos sino también una secuencia u orden definido y característico. Esta secuencia de aminoácidos en orden definido y característico para cada proteína se denomina estructura primaria de la proteína y está regulada genéticamente. O sea que resumiendo diremos que la estructura primaria de una proteína está dada por la secuencia y proporción característica de sus aminoácidos constituyentes.

Estructura secundaria: Cada cadena polipeptídica se encuentra como enrollada sobre sí misma, formando un espiral, denominada alfa-hélice. Esta estructura se denomina estructura secundaria de las proteínas.

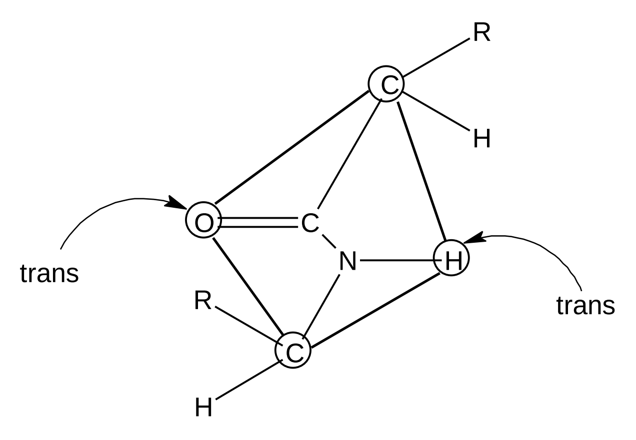
Para estudiar la posición de los átomos de una molécula en el espacio se utiliza el método de difracción de rayos X. La difracción consiste en hacer incidir un haz de rayos X sobre un cristal, es este caso de una proteína y recoger los haces difractados sobre una placa fotográfica. Cada mancha que se observa en la placa corresponde a la difracción de los planos del cristal. Con este estudio se dedujo la estructura tridimensional de la molécula y en particular la estructura del enlace peptídico.

¿A qué conclusión llegaron?

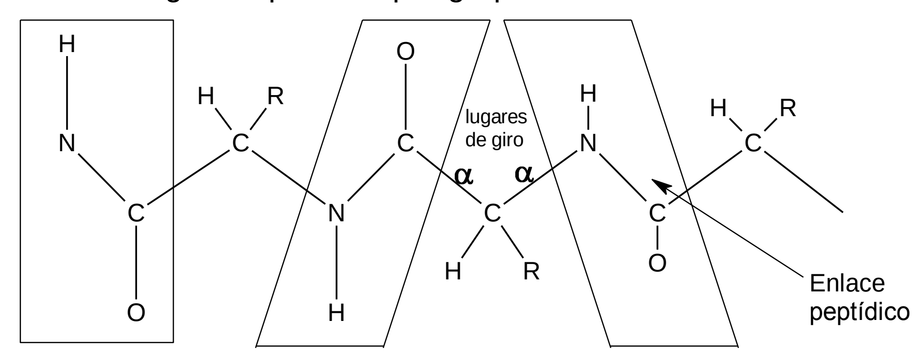
a. Que la unión C-N del enlace peptídico es más corta que la mayor parte de los enlaces C-N sencillos y que posee algún carácter de doble enlace y no puede girar libremente.



b. Los cuatro átomos comprendidos en el enlace peptídico y los dos átomos de C en alfa residen en un mismo plano y el O_2 del grupo carbonilo y el H_2 del grupo NH están en posición trans.



c. A partir de estos hallazgos puede comprenderse que el esqueleto de una cadena peptídica está formada por una serie de planos relativamente rígida separados por grupos metileno sustituidos.



Pauling y Corey estudiaron los modos posibles de retorcerse o plegarse de una cadena peptídica, teniendo en cuenta las restricciones impuestas por los enlaces peptídicos.

En esta estructura denominada alfa-hélice existen:

a). Aproximadamente 3,6 restos de aminoácidos por cada vuelta de la hélice.

b). Los grupos R de los aminoácidos se proyectan hacia el exterior de la hélice.

c). Cada vuelta de la hélice tiene 5,4 A° a lo largo del eje y cada resto de aminoácido 1,5 A°.

d). La ordenación de la hélice alfa se ve favorecida porque permite la formación de enlaces puente hidrógeno intracatenarios, entre el N_2 (que es electronegativo) del enlace peptídico de una vuelta de la hélice y el O_2 del grupo carbonilo de una vuelta vecina, por lo tanto cada enlace peptídico de la cadena participa en el enlace hidrógeno.

e). Como con proteínas ricas en S, se forman puentes disulfuro —S–S—, éste tipo de hélice alfa es el más estable y posee la mínima energía.

De modo general se acepta en la actualidad que las alfa queratinas fibrosas (pelo, uñas, lana, etc.) están constituidas por cadenas peptídicas paralelas con ordenamiento alfa helicoidal en sentido dextro. No todas las cadenas peptídicas forman hélice alfa, pues su tendencia a formarla depende de los grupos R de la

cadena.

Por ejemplo cuando:

- R. es pequeño y no tiene carga, la cadena tiende a formar espontáneamente hélice alfa.
- R. está cargado positivamente, al hallarse muy próximos se repelen con tanta fuerza que superan la tendencia a formar enlace hidrógeno intracatenario y existen como arrollamiento al azar, es decir sin orden.

Lo mismo ocurre cuando el grupo R se encuentra cargado negativamente. Si el grupo R es voluminoso ofrece un impedimento estérico para la formación de la hélice.

Propiedades ópticas de los enrollamientos helicoidales

Cuando la longitud de la cadena polipeptídica es hasta 7 aminoácidos, su rotación óptica es una función aditiva de las rotaciones de los aminoácidos constituyentes. En cambio en los polipeptídicos largos la rotación óptica es más dextrorotatoria que la suma de las rotaciones individuales. ¿Por qué? Porque se suman las rotaciones individuales más la del enrollamiento helicoidal que puede existir en dos sentidos, enrollado hacia la derecha o hacia la izquierda.

Estructura terciaria de las proteínas

En las proteínas globulares las cadenas peptídicas se encuentran plegadas sobre sí mismas, a modo de un ovillo constituyendo la estructura terciaria, de las proteínas. Fuerzas que estabilizan la estructura terciaria:

a). ***Puentes hidrógenos***:

1.- intracadena, en las alfa hélices;

2.- enlaces hidrógeno intercadena como ocurre en la conformación beta.

b). ***Uniones hidrofóbicas***: en las proteínas existen con frecuencia aminoácidos, con cadenas laterales (grupos R) no polares, es decir, con mínima afinidad por el H_2O, por lo que tienden a ser repelidas de la fase acuosa y a agruparse y adherirse unos con otros. Se piensa que las fuerzas hidrofóbicas inducen en buena medida los plegamientos de las cadenas que son mantenidas por los enlaces H_2

c). ***Enlaces disulfuros*** -S-S-: Las uniones disulfuro se producen entre residuos de cisteína, que al oxidarse dejan unidos los S entre sí. Las uniones S-S-S desempeñan un papel importante en la estructura terciaria, tanto en la unión de cadenas polipeptídicas distintas, como de zonas separadas de una misma cadena y que forma plegamiento

Estructura cuaternaria de las proteínas

Además de la estructura primaria, secundaria y terciaria, en algunas proteínas presentan una estructura cuaternaria. Una vez constituida la molécula proteica, se unen varias formando dímeros, trímeros o polímeros superiores. La constitución de estos polímeros se conoce como estructura cuaternaria y un ej. tipo lo constituye la hemoglobina que contiene cuatro cadenas polipeptídicas separadas 2 alfa con 141 restos de aminoácidos y 2 beta con 146 restos de aminoácidos. Cada una de las cuales se halla unida a un resto Hemo. Las cadenas se acoplan en una configuración aproximadamente tetraédrica. Como conclusión podemos decir:

- La estructura primaria está dada por la secuencia y proporción de los aminoácidos, característica de cada proteína y que es regulada genéticamente.
- La estructura secundaria está dada por el enrollamiento de las cadenas polipeptídicas formando alfa hélices.
- La estructura terciaria está dada por el plegamiento de las alfa hélices a modo de un anillo.
- La estructura cuaternaria, está dada por la formación de polímeros formados por varias moléculas proteicas.

Desnaturalización de las proteínas:

La exposición de la molécula proteica a factores externos en condiciones extremas le hace experimentar un cambio tanto estructural como funcional conocido como desnaturalización. La desnaturalización de la proteína, puede definirse como un cambio en sus propiedades físicas, químicas y biológicas caracterizado por un desplegamiento de la molécula, sin ruptura de los enlaces covalentes. Es decir se obtienen cadenas de aminoácidos dispersas y sin conexión entre sí. Son numerosos los agentes que pueden dar lugar a la desnaturalización de una proteína, entre ellos están:

- calor
- agitación violenta
- altas presiones
- congelación y descongelación repetidas
- disolventes orgánicos
- ácidos, álcalis concentrados, etc.

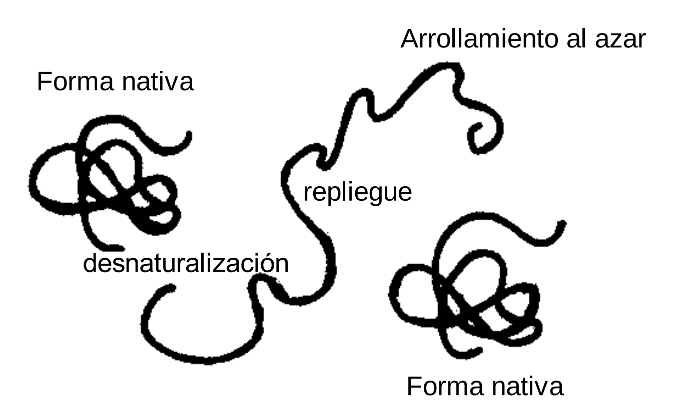
¿ Qué efectos provoca la desnaturalización?

1.- El efecto más visible es la disminución de la solubilidad precipitando con facilidad.

2.- Si se calienta entre 50º C - 60º C o se enfría entre 10º C - 15º C se forma un coágulo insoluble. Ej.: clara de huevo que al calentarla se transforma en una masa blanca homogénea. Lo mismo ocurre con el suero sanguíneo.

3.- Las proteínas pierden su actividad biológica específica. Por ej.: las

enzimas pierden su capacidad de catalizar una reacción química específica. Debido a que los enlaces covalentes del esqueleto peptídico no se rompen durante la desnaturalización, se ha llegado a la conclusión de que la desnaturalización se debe al desplegamiento de la molécula de proteína.



Renaturalización de las proteínas

Se ha observado en muchos casos que una molécula proteína desplegada recupera su forma nativa en un proceso que recibe el nombre de renaturalización o repliegue. El plegamiento de una proteína desnaturalizada no necesita aporte de trabajo químico externo. El proceso tiene lugar espontáneamente siempre y cuando el medio en que se encuentre la proteína tenga un pH y una temperatura adecuada. El repliegue es muy lento por lo que la desnaturalización parece ser un proceso irreversible. Además, si la proteína desnaturalizada es una enzima, recupera también su actividad catalítica sin ningún cambio en su especificidad.

TEMA X: Enzimas

Definición: Las enzimas son proteínas con actividad biológica que actúan como catalizadores con respecto al sustrato y a la reacción que catalizan en forma específica. Pertenecen a la clase de moléculas proteicas más numerosas y especializadas.

Proteínas:

1.- Enzimas

2.- Hormonas

O sea que las enzimas son proteínas de acción catalítica con un elevado grado de especificidad. La primera enzima aislada en forma cristalina fue la "ureasa" por Summer en el año 1926, quién demostró que los cristales se hallaban constituidos por proteínas. En la actualidad se han identificado un millar de enzimas diferentes. De todas éstas, unas se aislaron en forma pura y homogénea y otras 150 se aislaron en forma cristalina.

Clasificación

Muchas enzimas han sido designadas añadiendo al nombre del sustrato el sufijo asa.

Sustrato: Es la molécula sobre la cual la enzima ejerce su acción catalítica. Ejemplo:

$$\underset{\text{sustrato}}{\text{UREA}} \xrightarrow[\text{E}]{\text{ureasa}} \text{AMONIACO} + \text{ANHIDRIDO CARBONICO}$$

$$\text{ARGININA} \xrightarrow[\text{E}]{\text{arginasa}} \underbrace{\text{UREA} + \text{ORNITINA}}_{\text{productos}}$$

Como esta nomenclatura resultó en algunos casos poco práctica o engorrosa, se adoptó una nomenclatura y clasificación siguiendo las recomendaciones de la "Comisión Internacional de Enzimas" CIE.
Este sistema divide a las enzimas en seis clases principales:

1. Oxidoreductasas
2. Transferasas
3. Hidrolasas
4. Liasas
5. Isomerasas
6. Ligasas o Sintetasas

Cada clase a su vez se divide en subclases y cada subclase en subclases. Cada enzima posee un número de clasificación que lo identifica. Por ejemplo:

Nombre trivial de la enzima: Transaminasa

Nombre sistemático: Glutamato piruvato aminotransferasa

Reacción catalizada:

GLUTAMATO + PIRUVATO ⟶ ALFA OXOGLUTARATO + ALANINA

Nombre trivial: Hexoquinasa

Nombre sistemático: ATP hexosa fosfoaminotransferasa

Reacción catalizada:

ATP + GLUCOSA ⟶ GLUCOSA-6-FOSFATO + ADP

Cofactores enzimáticos:

A semejanza de otras proteínas, las enzimas pueden clasificarse basándose en su composición química, así:

- Enzima simple: Que por hidrólisis dan aminoácidos
- Enzimas conjugadas: Que por hidrólisis dan aminoácidos y otros compuestos no proteicos

Desde el punto de vista funcional algunas enzimas dependen para su actividad solamente de su estructura proteica, mientras que otras necesitan además para ser activas estructuras no proteicas o *COFACTORES*. El cofactor puede ser:

1. Ion metálico
2. Moléculas orgánicas complejas (coenzimas)

Los cofactores son generalmente estables al calor mientras que muchas proteínas enzimáticas son termolábiles.

El complejo ENZIMA COFACTOR se llama HOLOENZIMA.

Cuando el cofactor se separa, la proteína restante que es inactiva se llama APOENZIMA.

Las coenzimas unidas estrechamente a la enzima se llaman GRUPOS PROSTETICOS.

Cinética Química

Antes de estudiar en detalle la catálisis enzimática vamos a ver algunos términos que se deben conocer en cuanto a reacciones químicas. Si en una reacción nos basamos en el número de moléculas que deben reaccionar para formar los productos de la reacción hablaremos de reacciones:

a. Monomoleculares
b. Bimoleculares

c. Trimoleculares

Si clasificamos a la reacción química sobre una base cinética o sea por el orden de reacción tendremos:

a. Reacciones de orden cero
b. Reacciones de primer orden
c. Reacciones de segundo orden
d. Reacciones de tercer orden

De esto depende la influencia que tengan sobre la velocidad de la reacción, la concentración de las sustancias reaccionantes en un conjunto determinado de condiciones como por ejemplo: pH, temperatura, etc.

Reacciones de primer orden: Son aquellas que ocurren a una velocidad exactamente proporcional a la concentración de un reaccionante. Ej.

$$A \longrightarrow P \text{ (monomolecular)}$$

O sea la velocidad de la reacción es proporcional a la velocidad de desaparición de A ó aparición de P.

Reacciones de segundo orden: En éstas la velocidad es proporcional al producto de la concentración de dos reaccionantes. Ej.

$$A + B \longrightarrow P \text{ (bimolecular)}$$

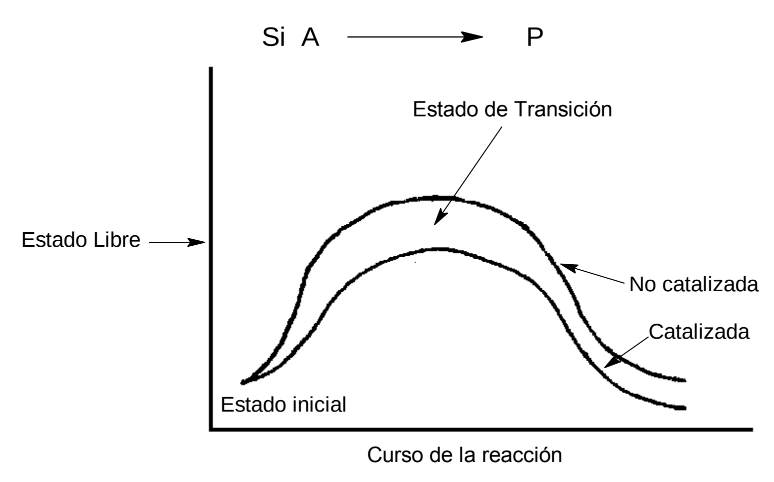
Reacciones de tercer orden: Son menos frecuentes, la velocidad es proporcional al producto de tres términos de concentración. Ej.

$$A + B + C \longrightarrow P \text{ (trimolecular)}$$

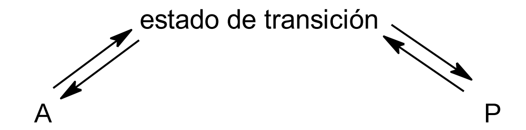
Reacciones de orden cero: Son reacciones químicas independientes de la concentración de los reaccionantes

Catálisis:

$$\text{Si } A \longrightarrow P$$



A se transforma en P porque cierta fracción de A posee en un instante dado, mucha más energía que el resto de la población, esta energía sería la necesaria para alcanzar un estado activo en el que se rompe o se establece un enlace químico para dar lugar a la formación de P. En toda reacción hay un estado de transición que sería el estado rico en energía.



Si se eleva la temperatura, se incrementa la energía y se hace mayor el número de moléculas capaces de entrar al estado de transición. Por cada aumento de 10º C en la temperatura la velocidad de reacción se duplica. Los catalizadores aceleran las reacciones químicas disminuyendo la energía libre de activación o sea el catalizador se combina con las sustancias reaccionantes y da un estado de transición con menor energía libre que el estado de transición de la reacción no catalizada. Al formarse los productos se regenera el catalizador al estado libre.

<u>Cinética de reacciones catalizadas por enzimas</u>: Los principios cinéticos de las reacciones químicas ya descriptos son también aplicables a reacciones catalizadas por enzimas.

<u>Un rasgo diferencial sería</u>:

El fenómeno de saturación de la enzima por el sustrato

$$A \longrightarrow P$$

A bajas concentraciones de A la velocidad de la reacción es proporcional a la concentración del sustrato (*<u>primer orden</u>*). A medida que aumenta la concentración de A la velocidad se hace menor y no es proporcional a la concentración del sustrato (*<u>orden mixto</u>*). Si se aumenta más la concentración de A la velocidad se hace constante e independiente de la concentración del sustrato (*<u>orden cero</u>*). La enzima se ha saturado con el sustrato, la reacción se halla limitada por la concentración de la enzima. Este efecto de saturación condujo a Michaelis Menten (1913) a formular una teoría general de la acción de las enzimas y de su cinética.

$$E + S \underset{K_2}{\overset{K_1}{\rightleftharpoons}} ES$$

Esta reacción está regulada por una corriente de equilibrio o corriente de Michaelis.

$$\frac{[S][E\ \text{libre}]}{[ES]} = Km$$

La concentración de la E libre y la del complejo ES no pueden medirse pero si se puede medir la concentración de la E total.

$$[E\ total] = [E\ libre] + [ES]$$
$$[E\ libre] = [E\ total] - [ES]$$

$$Km = \frac{[S] . ([E\ total] - [ES])}{[ES]}$$

$$Km = \frac{[S] . ([E\ total] - [ES])}{[ES]}$$

Se distribuye:

$$Km = [S] \left(\frac{[E\ total]}{[ES]} - \frac{[ES]}{[ES]} \right)$$

$$Km = [S] \left(\frac{[E\ total]}{[ES]} - 1 \right)$$

La velocidad de la reacción es proporcional a la concentración del complejo ES, o sea cuando toda la enzima se halla formando complejo con el S la velocidad será máxima (Vmáx) y en este caso:

$$[E\ total] = [ES]\ (no\ hay\ nada\ de\ E\ libre)$$

Si la mitad de la E está libre y la otra mitad forma complejo con el sustrato la velocidad será:

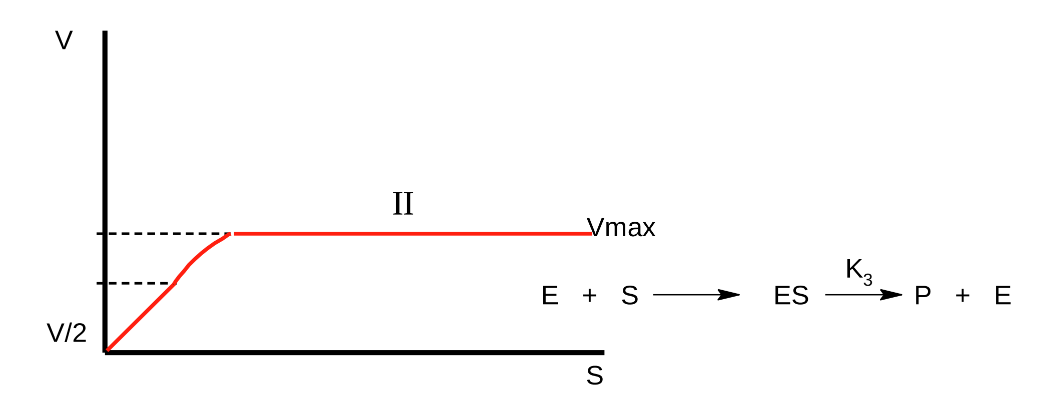
$$- \frac{Vmax}{2} \quad y \quad ES = \frac{E\ total}{2}$$

Entonces

$$Km = [S] \left(\frac{[E\ total]}{\frac{[E\ total]}{2}} - 1 \right) \quad o\ sea \quad Km = [S] \left(\frac{[E\ total] - 1}{\frac{1}{2}[E\ total]} \right)$$

Km = S cuando V max es $\frac{1}{2}$.

En síntesis Km = S si la $\frac{1}{2}$ de la E está libre y la otra $\frac{1}{2}$ forma complejo. Si graficamos:



La fase II se origina:

1. Si el S se termina
2. Si se forman productos que inhiben la reacción
3. Por desnaturalización de la E

Ecuación de Michaelis Menten: partiendo de la relación (1) que es la siguiente:

$$Km = \frac{[S].([E]\ total - [ES])}{[ES]} \qquad (1)$$

$$Km = \frac{[S].[E]\ total}{[ES]} - \frac{[S][ES]}{[ES]} \qquad\qquad Km = \frac{[S].[E]\ total}{[ES]} - [S]$$

$$Km + [S] = \frac{[S].[E]\ total}{[ES]} \quad \text{y luego} \quad [ES] = \frac{[S].[E]\ total}{Km + [S]} \qquad (2)$$

La velocidad de disociación de ES en E y productos es:

$$ES \xrightarrow{K_3} P + E$$

[ES]

$v = K_3\, ES$ si despejo el valor de ES → $[ES] = \frac{v}{K_3}$

Reemplazo en (2):

$$\frac{v}{K_3} = \frac{[S].[E]\ total}{Km + [S]}$$

O sea:

$$v = K_3 \left(\frac{[S].[E]\ total}{Km + [S]} \right)$$

$v = K_3\, E$

v = sería la velocidad máxima cuando toda la E esté unida, al sustrato. Luego toda la E estaría como complejo ES. O sea: $E = [ES]$

Esta sería la ecuación de Michaelis Menten:

$$v = \frac{V \cdot [S]}{Km + [S]}$$

Una de las transformaciones usadas de la ecuación de Michaelis Menten es tomar la recíproca de ambos miembros.

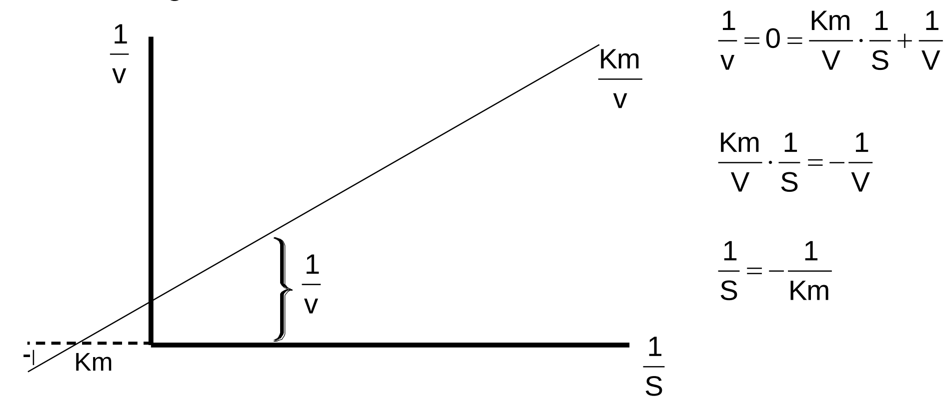
$$\frac{1}{v} = \frac{1}{\frac{V \cdot [S]}{Km + [S]}} \qquad \frac{1}{v} = \frac{Km + [S]}{V \cdot [S]}$$

$$\frac{1}{v} = \frac{Km}{V \cdot [S]} + \frac{[S]}{V \cdot [S]} \qquad \frac{1}{v} = \frac{Km}{V} \cdot \frac{1}{[S]} + \frac{1}{V} \cdot \frac{[S]}{[S]}$$

Ecuación de Lineawaver - Burk: Es la inversa de la ecuación de Michaelis Menten.

$$\frac{1}{v} = \frac{Km}{V} \cdot \frac{1}{[S]} + \frac{1}{V}$$

y = a.x + b = ecuación de la recta
a: pendiente
b: ordenada al origen



- El Km representa un índice de la afinidad de la E por el S. Si una enzima tiene una constante de Michaelis muy bajo con un determinado sustrato, quiere decir que se requiere una pequeña concentración de sustrato para lograr saturar la $\frac{1}{2}$ de las moléculas de la E y luego para alcanzar la $\frac{1}{2}$ de Vmax.
- Segundo, indica cuál es el sustrato preferente de una enzima cuya especificidad se amplia.

- Tercero, el Km sirve para caracterizar una enzima, en los casos en que x se purifica una E es necesario siempre conocer este valor.
- Cuarto, el estudio del Km es un elemento de juicio para interpretar el mecanismo enzimático, pues varía si se modifica el pH, por la presencia de otros sustratos, si la reacción es bimolecular, etc.

Influencia de la concentración de la enzima en la velocidad de reacción: Si se mantiene una concentración de S alta como para saturar la E, toda le E se unirá al S y formará el complejo ES en este caso la velocidad va a depender de la concentración de la E. Existen diferentes sustancias capaces de inhibir es decir, disminuir la velocidad de las reacciones enzimáticas sin que se haya desnaturalizado la E. Los inhibidores fueron de gran utilidad para determinar secuencias metabólicas pues:

$$\text{Si} \qquad A \xrightarrow{E_1} B \xrightarrow{E_2} C \xrightarrow{E_3} D$$

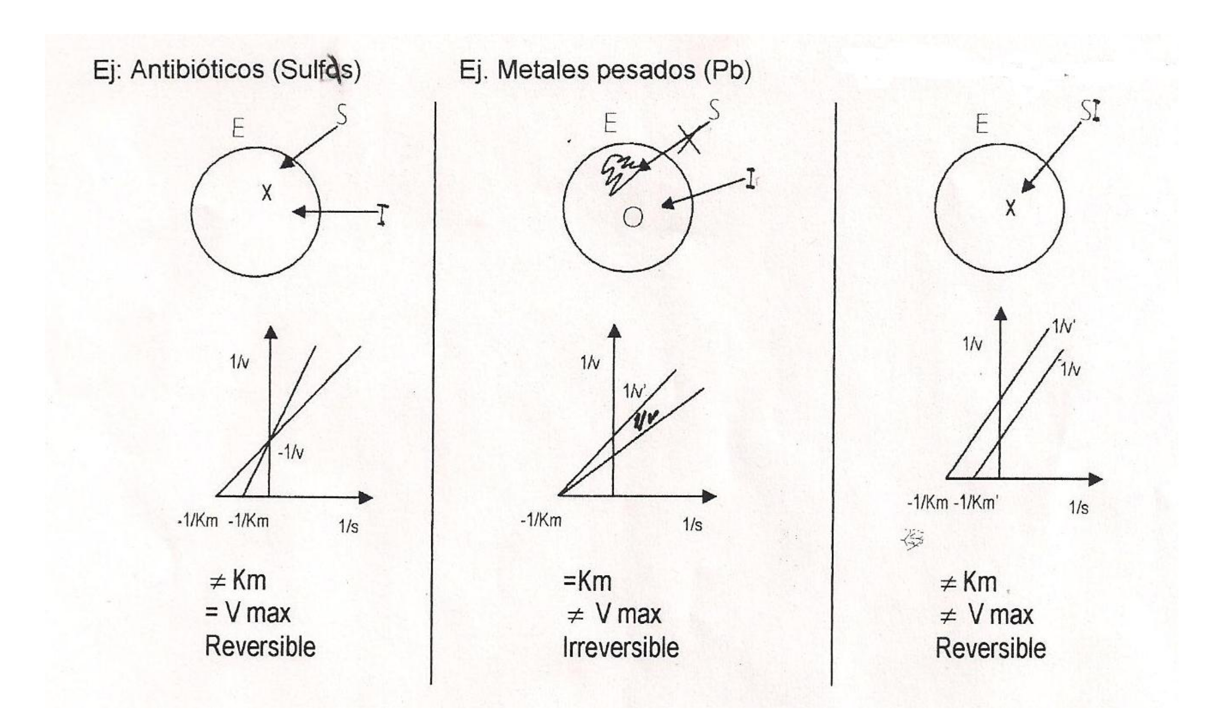
Si el inhibidor inhibe la enzima E_1 se acumulará el sustrato A. Lo mismo ocurre en el caso de que el inhibidor inhiba E_2 se acumulará B y así sucesivamente. Las enzimas poseen sitios activos, que sería el lugar donde se fija el sustrato. Hay sustancias o inhibidores que se fijan en el sitio activo de la enzima por ser químicamente semejantes al sustrato y lo hacen en forma reversible. A estas sustancias se las denomina: *inhibidores competitivos*.
Si se aumenta la concentración del sustrato, como tanto el sustrato como el inhibidor compiten por el sitio activo de la enzima; al haber mayor concentración de sustrato ganará el sitio activo el sustrato. Si aumenta la concentración del inhibidor ganará el sitio activo el inhibidor. En este grupo de inhibidores competitivos hay un grupo de sustancias llamadas antimetabolitos. Su estructura es semejante a los metabolitos normales. Existe otro grupo de inhibidores que son los no competitivos, que actúan en forma independiente de la concentración del sustrato. Su acción se explica porque anulan o destruyen ciertos grupos de la enzima, necesarios para que se fije el sustrato.
Acompetitivos. El inhibidor se combina reversiblemente sólo con el ES y formar el complejo ESI no dando lugar a la formación del producto final.

En síntesis:

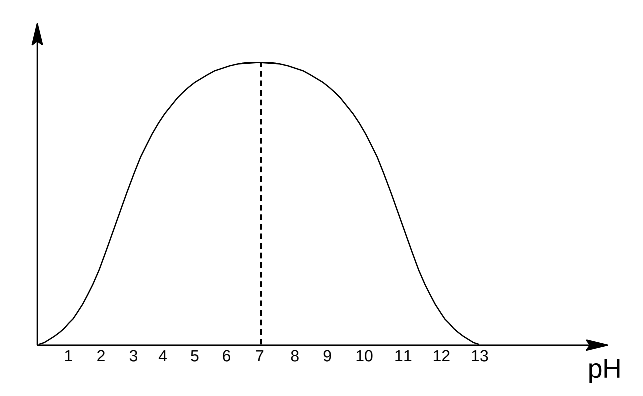
1. Inhibidores no competitivos:
   a. disminuyen la Vmax pues suprimen moléculas de la enzima;
   b. no modifican el Km;
   c. producen cambios irreversibles.
2. inhibidores competitivos:
   a. no modifican la Vmax de la enzima;
   b. alteran el Km pues la acción del inhibidor disminuye la afinidad de la enzima por el sustrato;

c. los cambios que producen son irreversibles.

3. Inhibidores Acompetitivos:
   a) El km es diferente
   b) La Vmax es diferente
   c) Es un proceso es reversible



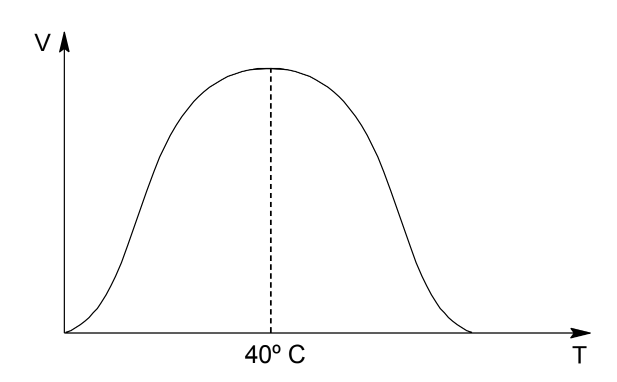
Influencia del pH en la velocidad de la reacción enzimática: Las enzimas para actuar con eficacia necesitan determinada concentración de iones H_2 en el medio.



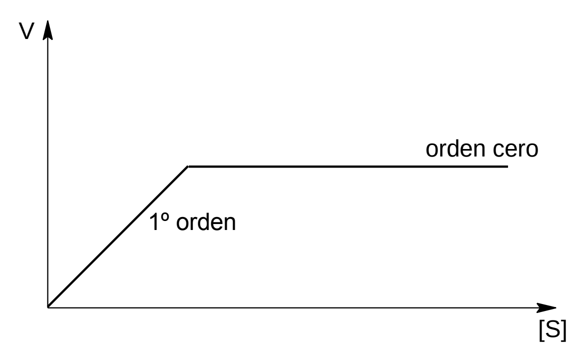
Cambios de pH modifican la Vmax y el Km de las enzimas. Si el pH no es el correcto para una enzima puede ocurrir una desnaturalización parcial de la enzima y reducirse su actividad. Cada enzima tiene un pH óptimo de acción. Generalmente el pH óptimo de acción de la mayoría de las enzimas es el neutro (pH = 7) o próximo a él. Aunque existan enzimas que actúan a pH sumamente ácidos o sumamente alcalinos.

Influencia de la temperatura en la velocidad de la reacción: La temperatura afecta en forma notable la actividad de la enzima. A 0º C se inhibe por completo la acción de la enzima, a medida que se aumenta la temperatura

aumenta la actividad enzimatica la cual llega a un máximo a los 40 ó 50º C. A mayor temperatura va disminuyendo gradualmente la actividad hasta que a los 100º C la mayoría se inactivan por completo. Esta inactivación sería irreversible pues las proteínas se desnaturalizan por coagulación.



Efecto de la concentración de sustrato en la actividad enzimática: Se mantiene constante la concentración de la enzima, la velocidad inicial de una reacción monomolecular depende de la concentración de sustrato pues a mayor concentración de sustrato habrá mayor concentración del complejo E - S.



En las reacciones enzimáticas llegamos a una Vmax donde a pesar de aumentar la concentración de sustrato la velocidad no aumenta , es constante. O sea que se transforma en una reacción de orden cero donde la velocidad es independiente de la concentración del sustrato. En una palabra, la enzima se satura de sustrato.

Mecanismo de las reacciones enzimáticas: En la formación del complejo E-S intervienen diversas clases de uniones. A veces serían fuerzas iónicas, otros enlaces hidrófobos o a veces puentes hidrógeno. Cuando el complejo E-S da origen a los productos y se regenera la enzima libre, quiere decir que algunos de estos enlaces se han roto.

$$E + S \rightleftharpoons ES \longrightarrow E + P$$

Todas las teorías sobre el mecanismo de la reacción enzimática, postulan que la combinación entre la enzima y el sustrato producen alguna forma de "activación" de las moléculas del sustrato. Esta activación se produce por:

1. Desplazamiento de electrones;
2. Por lo tanto polarización del sustrato;

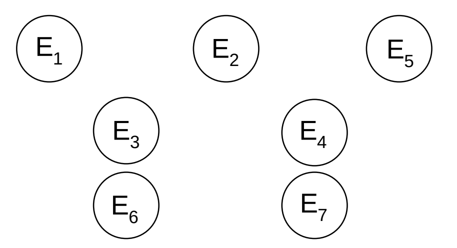
3. Distorsión de ligaduras que intervienen en la reacción.

Sistemas multienzimáticos: En las células intactas las enzimas trabajan juntas en secuencias encadenadas en las que el producto de la primera enzima es el sustrato de la siguiente. Se distinguen 3 niveles en la complejidad de la organización molecular de los sistemas enzimáticos.

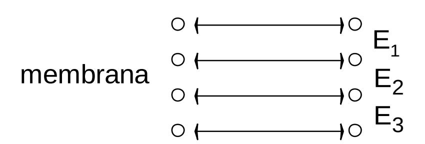
a. En los más sencillos las enzimas individuales están en solución en el citoplasma como entes moleculares independientes;

$$A \xrightarrow[E_1]{} B \xrightarrow[E_2]{} C \xrightarrow[E_3]{} D \xrightarrow[E_4]{} E \xrightarrow[E_n]{} P$$

b. En los de organización superior, las enzimas individuales se hallan asociadas físicamente y actúan en forma conjunta como complejos enzimáticos. Ej: el complejo que cataliza la síntesis de de los ácidos grasos está formado por tipos (7) diferentes de moléculas enzimáticas ordenadas en una agrupación íntimamente unidas. Este complejo no se disocia con facilidad en moléculas enzimáticas separadas, pues las moléculas de esta enzima aisladamente son inactivas.



c. Los sistemas multienzimáticos de mayor grado de organización son aquellos asociados con grandes estructuras supramoleculares como ser ribosomas o membranas.



Un complejo importante sería la cadena de las enzimas respiratorias responsables de la transferencia de electrones desde los sustratos al aceptor final oxígeno. Las moléculas de enzima individualmente están ligadas a la membrana interna de las mitocondrias y forman parte de su estructura. En un sistema multienzimátíco cada miembro de la secuencia posee su propio Km característico para su sustrato y para su cofactor.

Isoenzimas: Uno de los problemas que se planteó en los últimos tiempos al aplicar métodos continuos para el fraccionamiento de proteínas (como la electroforesis en soportes de geles o la cromatografía con derivados de la celulosa), es la existencia de formas múltiples de una enzima que cumplen la misma función catalítica. A las formas diversas de una enzima con igual especificidad de sustrato se les llama *isoenzimas* o *isozimas*. Las isoenzimas

serían formas moleculares separables dentro de una misma enzima. Uno de los casos mejor estudiados de isoenzimas es el de la deshidrogenasa láctica; se puede aislar al estado cristalino a partir de extractos de músculos o de otros tejidos animales. Se creía que era una enzima pura; pero al someterla a la electroforesis en gel de almidón se han separado 5 isoenzimas:

1. Cada isoenzima tiene un PM aproximadamente igual de 135.000
2. Todas tienen como sustrato al ácido láctico
3. Todas tienen como coenzima al NAD (nicotinamida-adenina-dinucleótido)
4. Tienen diferente estructura proteica y diferentes propiedades físicas.

A su vez cada isoenzima está constituida por 4 unidades polipeptídicas de igual tamaño. Estas unidades presentan 2 tipos de cadenas polipeptídicas A y B con cargas eléctricas diferentes. Si se permite la unión al azar de las 2 cadenas se obtienen 5 tetrámeros.

A)	0	B_4	(1)
A)	1	B_3	(2)
A)	2	B_2	(3)
A)	3	B_1	(4)
A)	4	B_0	(5)

TEMA XI: NUCLEOTIDOS Y POLINUCLEOTIDOS

Nucleósidos de 5'-difosfato y 5'-trifosfato. Otros mononucleótidos. Dinucleótidos. Polinucleótidos. ADN - ARN. Unión covalente de los ácidos nucleicos. Complejo proteína-ácido nucleico.

Nucleoproteínas: Son proteínas conjugadas formadas por ácidos nucleicos y proteínas. A su vez los ácidos nucleicos están constituidos por la unión de unidades denominadas nucleótidos o mononucleótidos.

$$\underbrace{\text{Ácidos nucleicos}}_{(\text{mononucleótidos})_n} \quad + \quad \text{proteínas}$$

¿Qué importancia tienen, porqué los estudiamos?:

a. Porque participan en los procesos mediante los cuales la información genética se almacena, se replica y se transcribe.
b. Actúan como coenzimas transportadoras de energía.
c. Actúan como coenzimas en la transferencia de ácido acético, azúcares, aminas y otras biomoléculas.
d. Actúan como coenzimas en las reacciones de óxido-reducción.

Componentes de los mononucleótidos: Los mononucleótidos contienen 3 componentes característicos:

1. Una base nitrogenada
2. Un azúcar de cinco átomos de carbono
3. Acido fosfórico

Bases nitrogenadas: En los nucleótidos se encuentran dos clases de bases nitrogenadas:

a. Púricas
b. Pirimidínicas

Son derivadas de los compuestos heterocíclicos aromáticos purina y pirimidina.

Púricas: Resulta de la unión de un núcleo pirimidínico con uno imidazólico (ciclo penta-atómico con dos átomos de nitrógeno separados por un átomo de carbono).

pirimidina

imidazol

purina

Pirimidínica: Resulta de la sustitución de dos carbonos alternados por átomos de nitrógeno.

¿Cuáles son las bases pirimidínicas?

En los nucleótidos existen tres bases pirimidínicas:

a. Uracilo;
b. Timina;
c. Citosina.

Se designan respectivamente U - T - C. Existen, además cierto número de pirimidinas menos importantes que son poco frecuentes como la 5-metil citosina y la 5-hidroximetilcitosina.

Uracilo

Citosina

Timina

¿Cuáles son las bases púricas?

Las dos purinas principales halladas en los nucleótidos son:

a. Adenina
b. Guanina

Algunas purinas menos importantes, tales como la 2-metil adenina y la 1-metil guanina se encuentran también en la composición de los nucleótidos.

Adenina

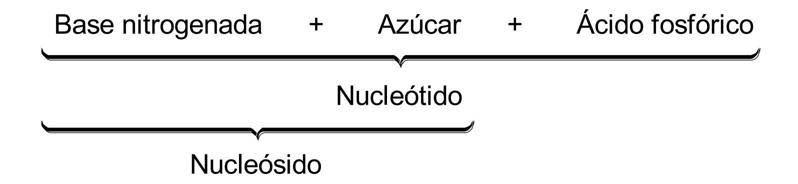
Guanina

Azúcares: Los nucleótidos contienen dos hidratos de carbono diferentes que son pentosas:
D-ribosa y D-2desoxiribosa.

D-desoxiribosa

D-ribosa

Nucleósidos: Los nucleósidos se forman cuando se someten los nucleótidos a hidrólisis parcial de modo tal que solamente se pierde el grupo fosfato.



¿Cómo se une la base nitrogenada y el azúcar?

a. El átomo de carbono 1 de pentosa se halla unido al N9 de la base púrica o al N1 de la base pirimidínica.
b. La unión glicosídica es beta.
c. La pentosa se halla presente en forma de furanosa.

Ejemplo:

1. Si la base es adenina y el azúcar la ribosa

2. Si la base es uracilo y el azúcar ribosa

Hay dos series de nucleósidos:

a. Los *ribo nucleósidos* que contienen D-ribosa
b. Los *desoxiribonucleósidos* que contienen desoxiribosa.

Los nombres son:

RIBONUCLEOSIDOS
adenosina
guanosina
citidina
Uridina

DESOXIBONUCLEOSIDOS
Desoxiadenosina
Desoxiguanosina
Desoxicitidina
Desoxitimidina

Nucleótidos: Son ésteres fosfóricos de los nucleósidos, en los que el ácido fosfórico esterifica a uno de los grupos hidroxilo libres de la pentosa. Los nucleótidos aparecen en forma libre, en cantidades significativas en todas las células. Se forman también por hidrólisis parcial de los ácidos nucleicos, en particular por la acción de las enzimas llamadas *nucleasas*. Los nucleótidos que contienen desoxiribosas son los desoxiribonucleótidos y los que poseen ribosa son los ribonucleótidos. Puesto que en los nucleótidos hay dos o más grupos hidroxilo libres, el grupo fosfato puede, potencialmente, estar situado en más de una posición del anillo del azúcar. En el caso de los desoxiribonucleótidos solamente existen dos posiciones posibles en la desoxiribosa que pueden esterificarse con el ácido fosfórico y son la 3 y 5. En el caso de los ribonucleótidos el grupo fosfato puede hallarse en las posiciones 2, 3 y 5 del azúcar. Sin embargo, predominan los que poseen el grupo fosfato en posición 5.

Ejemplo:

Base nitrogenada + Azúcar + H_3PO_4

nucleótido

Los nombres son:

RIBONUCLEOTIDOS

Ácido adenosin	5' - fosfórico (AMP)
Ácido guanosin	5' - fosfórico (GMP)
Ácido citidin	5' - fosfórico (CMP)
Ácido uridin	5' - fosfórico (UMP)

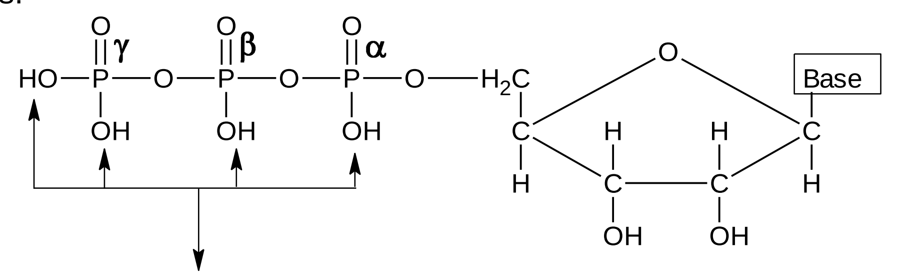
DESOXIRIBONUCLEOTIDOS

Ácido desoxiadenosin	5' - fosfórico (d-AMP)
Ácido desoxiguanosin	5' - fosfórico (d-GMP)
Ácido desoxicitidin	5' - fosfórico (d-CMP)
Ácido desoxiuridin	5' - fosfórico (d-UMP)

Nucleótido - 5'-difosfato y 5-trifosfato

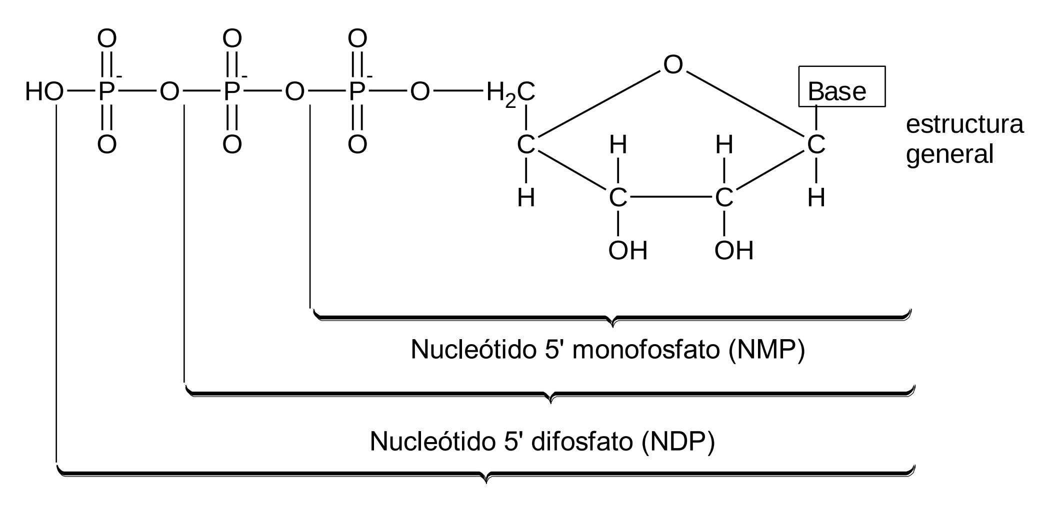
Todos los ribonucleótidos se encuentran también en las células en forma de 5' difosfatos y 5' trifosfatos. Los grupos fosfatos específicos de estos compuestos se designan con los símbolos, alfa, beta y gamma.

Ejemplos:



Los ácidos 5' difosfórico y 5' trifosfórico de los nucleótidos ceden en su disociación tres y cuatro protones, respectivamente, que proceden de sus grupos fosfatos condensados.

Estructura general y abreviatura de los NMP, NDP y NTP:



Ribonucleótidos

Base
Adenina
Guanina
Citosina
Uracilo

Abreviaturas		
AMP	ADP	ATP
GMP	GDP	GTP
CMP	CDP	CTP
UMP	UDP	UTP

Desoxiribonucleótidos:

Base
Adenina
Guanina
Citosina
Timina

Abreviaturas		
dAMP	dADP	dATP
dGMP	dGDP	dGTP
dCMP	dCDP	dCTP
dTMP	dTDP	dTTP

Los grupos fosfato de los nucleótidos difosfato y trifosfato (NDP y NTP) forman complejos con cationes divalentes tales como Mg^{++} y Ca^{++}. El segundo y tercer grupo fosfato puede ser hidrolizado selectivamente por enzimas específicas que no escinden otros enlaces

Funciones

Desempeñan importantes funciones:

a. El ATP es el portador primario de energía en la célula; transfiere grupos fosfato de contenido energético elevado desde los lugares que producen energía hacia los que la necesitan. Después de la defosforilación del ATP, el ADP y el AMP que se forman son refosforilados a ATP durante la respiración.

b. La segunda función principal de los NTP y NDP es servir de coenzimas transportadoras de moléculas. Así el difosfato de uridina (UDP) es un transportador específico de los restos de azúcar en la síntesis de polisacáridos. El CDP colina es un dador de colina en la biosíntesis de fosfoglicéridos que contienen colina.

c. La tercera función importante de los NTP es actuar como precursores ricos en energía de las unidades mononucleótidas, en la síntesis del ADN y ARN.

Otros mononucleótidos

Existe cierto número de otros mononucleótidos importantes que contienen a veces, bases nitrogenadas distintas de las que se encuentran en los ácidos nucleicos. La nicotinamida mononucleótido (NMN); la flavin-mononucleótido (FMN) y la coenzima A (CoA) poseen una base nitrogenada unida, mediante enlace beta glucosídica a la posición 1 de la ribosa y están fosforiladas en posición 5.

Coenzima A

Contiene:

- Adenina unida mediante enlace Beta-glicosídico;
- En posición 5 de la ribosa hay un grupo pirofosfato que se halla esterificado al ácido pantoténico (que es vitamina del complejo B);
- El ácido pantoténico esta a su vez unido a un Beta-amino etanotiol.

Función: Transportadora de grupos acetilo y acilo graso que esterifican al grupo tiol.

O—CH_2
O
Adenina
HO—P=O   C   H   H   C β
O   H   C—C   H
OH   OH
HO—P=O
ácido pantoténico
NH
CH_2
CH_2
SH

<u>Nicotinamida mononucleótido</u>: NMN es el precursor de NAD (Nicotinamida dinucleótido).

CONH $_2$
OH
HO—P—OCH$_2$ O N
O C H H C
H C—C H
OH OH

La nicotinamida deriva del ácido nicotínico. El ácido nicotínico es una vitamina necesaria para la nutrición del hombre y de los mamíferos; su deficiencia en la dieta origina las enfermedades de la nutrición conocidas como pelagra en el hombre y como lengua negra en el perro.

<u>Flavín mononucleótido</u>: (FMN) EL flavín mononucleótido es el éster 5'-fosfórico de la riboflavina o vitamina B_2 que se necesita en la nutrición del hombre y de otros vertebrados.

6-7 dimetil-iso-aloxacina
CH_2
HC—OH
HC—OH
HC—OH
CH_2
O
HO—P—OH
O

Ribitol
Ribloflavina

<u>Ribloflavina</u>

El FMN que contiene el azúcar alcohol de cinco átomos de carbono D-ribitol en lugar de la D-ribosa, es una coenzima de óxido reducción importante que participa en la respiración celular. El anillo de isoaloxacina experimenta óxido reducción reversible. El FMN es también precursor en la síntesis de flavín-adenina-dinucleótido (FAD) otra coenzima importante en óxido-reducción.

<u>Dinucleótidos</u>: Los dinucleótidos están constituidos por dos unidades de mononucleótidos enlazados mediante un puente de ácido fosfórico. Muchos de

los dinucleótidos son productos de la hidrólisis enzimática de los ácidos nucleicos. En tales nucleótidos el grupo puente es un enlace fosfodiéster que une la posición 5’ de la D-ribosa de un mononucleotido y la posición 3’ del otro.

3' 5' dinucleótido

Solamente se conocen unos pocos dinucleótidos en que el grupo fosfato puente sea distinto del enlace 3' 5' fosfodiéster; no son derivados de los ácidos nucleicos, pero se encuentran al estado libre en la célula. Los ejemplos mejor conocidos son las tres coenzimas de óxido-reducción.

1. nicotinamida-adenín-dinucleótido (NAD)
2. nicotinamida-adenín-dinucleótido 3' fosfato (NADP)
3. flavin-adenin dinucleótido (FAD)

En las tres coenzimas, las dos unidades de mononucleótido se hallan enlazadas mediante una unión anhídrido entre sus grupos fosfato, que forman puente fosfato 5'-5'.

NAD y NADP son coenzimas que actúan en la reacción de óxido reducción enzimática; el anillo de piridina de la nicotinamida puede experimentar una oxidación reversible. El FAD está constituido por una molécula de adenin-ríbonucleótido y otra de flavín-mononucleótido unidas por enlace anhídrido entre sus grupos 5' fosfato. El anillo de isoaloxacina del FMN y del FAD experimenta una óxido-reducción reversible. FMN y FAD actúan como grupos prostéticos de las enzimas de óxido-reducción denominadas flavín deshidrogenasas.

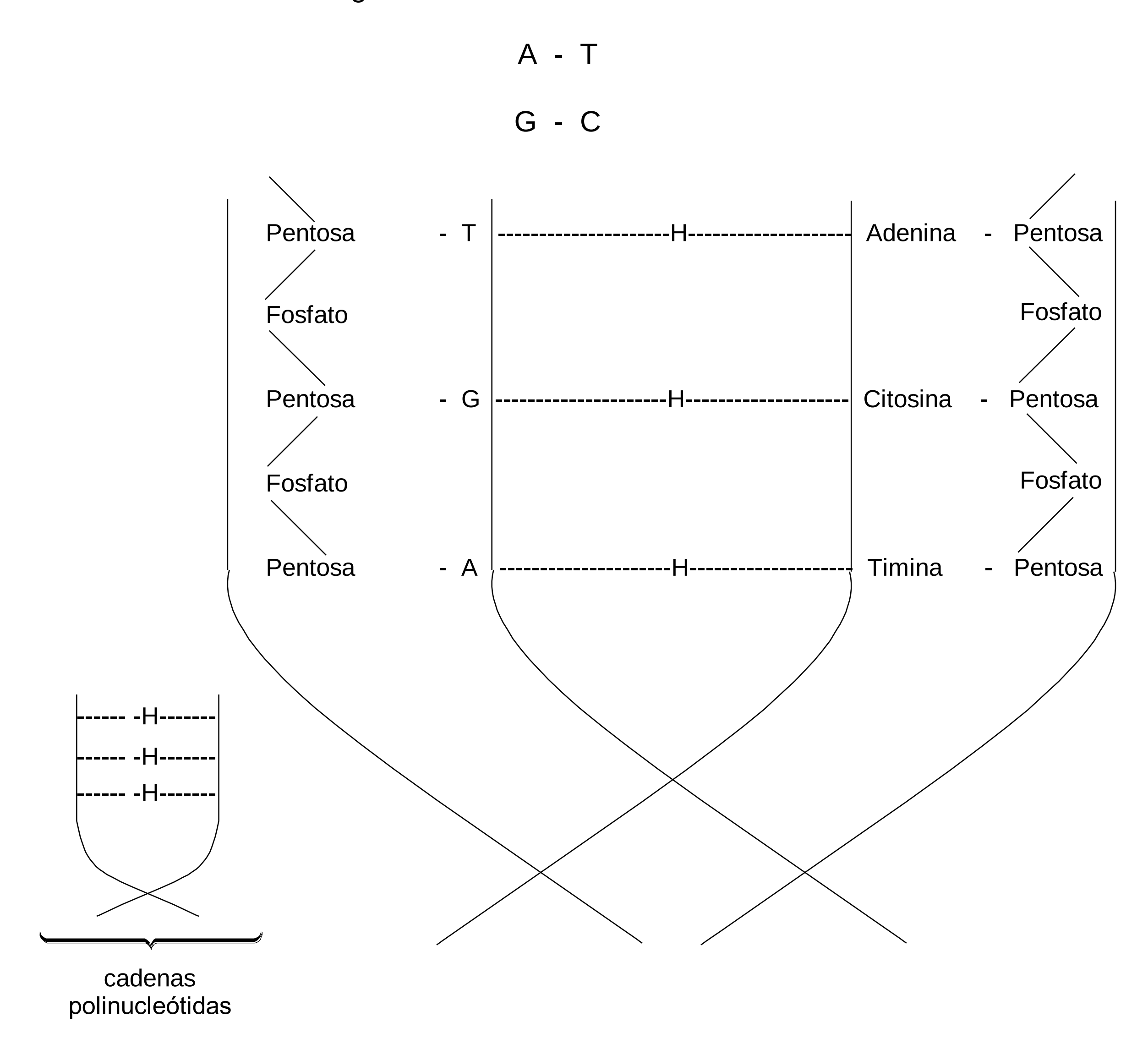
Polinucleótidos

Están integrados por varias unidades de mononucleótidos. Los polinucleótidos constituidos por cadenas de unidades de desoxiribonucleótidos enlazadas covalentemente son los ácidos desoxiribonucleicos (ADN); y aquellas cuyas cadenas lo constituyen ribonucleótidos son los ácidos ribonucleicos (ARN). El ADN y el ARN comparten cierto número de propiedades físicas y químicas porque en ambos las sucesivas unidades mononucleotídicas están unidas covalentemente de modo semejante, es decir, mediante puentes fosfodiéster establecidos entre la posición 3’ de una unidad de mononucleótido y la posición 5’ de la siguiente. Ejemplo:

ADN: las moléculas de ADN contienen cuatro mononucleótidos principales cuyas bases son: A - G - C – T. Los ADN de las diferentes especies varían en la relación y secuencia de estas cuatro unidades. El ADN está constituido por dos cadenas polinucleotídicas enlazadas y dispuestas en espiral, que se mantienen unidas por enlaces hidrógeno. Las bases de una y de otra cadena se unen de la manera siguiente:

A - T

G - C



eje → pentosa y fosfatos
bases → unidas por puentes hidrógeno y dirigidas al interior

ARN: su estructura es similar al ADN, pero las bases de los mononucleótidos son A - G - C y U (en lugar de timina). Se han descripto varias clases de ácidos ribonucléicos:

1. ***ARN mensajero***: que se sintetiza en el núcleo y su importancia se debe a que transmite la información genética desde el ADN al sistema que sintetiza las proteínas (ribosomas) que se encuentran en el citoplasma celular.
2. ***ARN de transferencia***: participa en el proceso de activación de los

aminoácidos en el proceso de síntesis proteico.

3. ***ARN ribosómico***: se encuentra constituyendo los ribosomas que son estructuras particulares del citoplasma de la célula, a cuyo nivel se efectúan las etapas finales de la síntesis proteica.

Complejo proteína-ácido nucleico: Los ácidos nucleicos se hallan asociados a proteínas formando complejos supramoleculares de elevado peso molecular como los ribosomas y virus.

BIBLIOGRAFIA

1. Blanco, A., (2008) Química Biológica. 8 Ed. Buenos Aires.
2. Griffihs, A. Miller, J., Suzuki, D., Lewontin, R., y Gelbart, W., (1995) Genética. 5°Ed. Editorial Interamericana. México.
3. Murray, R., Darylk, Granner, Meyer, P, & Rotewell, V., (1994) Bioquímica de Harper 22° Ed. Editorial El Manual Moderno. México.
4. Kuchel, P., & Ralston, G., (1994) Bioquímica General. Editorial Mac Graw Hill Interamericana. México.
5. Lehninger, A., (1981) "Bioquímica" Ediciones Omega. Barcelona.
6. MC Keen, T., 2003. Bioquímica. La base molecular de la vida. Mac Graw Hill Interamericana.
7. Smith, C., & Wood, E., (1998) Biosíntesis. Tercera Edición. Editorial Addison. Wesley Ibero
8. americana. USA.
9. Strayer, L., (1990) Bioquímica. Tomo I y II. Tercera Edición. Editorial Reverté. Buenos Aires.
10. Strayer, L.,(1995) Biochemistry. Quinta Edición. Freedman and company. USA.
11. Torres, H., Carminatti, H & Cardini, C., (1983) Bioquímica. Editorial El Ateneo. Buenos Aires.
12. Watson, J., (1978) Biología molecular del gen. Fondo Educativo Interamericano. España.